

アミンを活用した鉄筋コンクリートに対する CO₂ 固定促進手法

齊藤 亮介 矢野 慧一 依田 侑也 辻埜 真人 西田 朗
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (技術研究所)
エラクネスワラン ヨガラジャ 仙北 久典 坂入 正敏 伏見 公志 北垣 亮馬
(北海道大学) (北海道大学) (北海道大学) (北海道大学) (北海道大学)

Promoting CO₂ Fixation for Reinforced Concrete Using Amine

Ryosuke Saito, Keiichi Yano, Yuya Yoda, Masato Tsujino, Akira Nishida,
Yogarahjah Elakneswaran, Hisanori Senboku, Masatoshi Sakairi, Koshi Fushimi and Ryoma Kitagaki

鉄筋コンクリートにアミンを含浸させることで、コンクリートに対する CO₂ 吸収・固定化の促進と、内部鉄筋の防食を同時に実現する技術を考案した。本技術は、新設・既設を問わず幅広く適用可能であることに加え、鉄筋の防食による建物の長寿命化が期待できる点で特徴的であり、これまでに建設された膨大なコンクリートストックを有効活用し、カーボンニュートラルの実現に資するものである。本稿では、特定のアルカノールアミンを用いた実験結果から、セメント系材料に対する CO₂ 固定促進機構と鉄筋防食機構について解説する。

By applying amine to reinforced concrete, we have developed a new method that simultaneously promotes CO₂ fixation in the concrete and prevents corrosion of the reinforcement. The features of this method are that it can be widely applied to both newly constructed and existing buildings, and that it is expected to extend the service life of buildings through corrosion inhibition of reinforcement. This method contributes to the achievement of carbon neutrality by making effective use of the huge amount of concrete stock that has been constructed to date. This paper describes the mechanism of CO₂ fixation acceleration and corrosion inhibition based on the experimental results using specific alkanolamines.

1. はじめに

CO₂ を回収するための有望な技術はいくつか存在するが、アミンを用いた CO₂ 回収法は依然として最も成熟した技術の一つであり、現時点で CO₂ 排出量を削減するための商業的に利用可能な代表的な化学プロセスである¹⁾。

CO₂ は、アミンによって捕捉されることで可逆反応を起こし、カルバメートまたは重炭酸イオンを形成する。一般的に、アミンによる CO₂ の分離回収技術は、ある温度でアミンを含む溶液に吸収された CO₂ を温度変化や圧力変化によって脱離させることを基本的なメカニズムとしている²⁾。このほかにも、アミンを用いて CO₂ を吸収する際に、水酸化カルシウムなどを補助剤として添加し、炭酸カルシウムとして CO₂ を分離することで、アミンによる CO₂ 回収プロセスを改善しようとする試みがあるなど、アルカリ金属塩を組み合わせた手法³⁾も提案されている。この手法の場合、アミンに

よって回収された CO₂ を、無機炭酸塩として析出させることで系外に取り出すことが可能となり、アミンに対して温度や圧力の大きな変化を伴うことなく、CO₂ の固定反応を継続することができる点に利点がある。

また、単にアミンを溶液として用いるだけでなくゼオライトなどのポーラスメディアに含浸させて CO₂ 固定に用いようとする化学プロセス⁴⁾も存在する。この場合、溶液を単体で用いる固定剤に比べて、使用するアミン量の節約、固定・分離プロセスにおける圧力変化や温度変化の効率化などが期待できる。

また、アミンは工場排ガスに含まれる高濃度 CO₂ だけでなく、大気濃度の CO₂ の固定を目的に、Direct Air Capture 方式の手法^{5), 6)}も多く検討されている。この一方で、例えば、コンクリートとアミンの相互作用と力学特性への影響について考えた場合、特にアルカノールアミンについては、アルミネート系との反応が近年議論されている。アル

カノールアミンの添加量によっては、セメントペーストの凝結が促進されること^{7),8)}が報告されており、長期的な強度に影響を及ぼす可能性も考えられる。

以上のように、アミンとアルカリ金属塩、あるいはアミンと多孔体の組み合わせによるCO₂固定・分離回収のプロセスに関する既往の研究は多く、細孔溶液にカルシウムイオンを多量に含むコンクリートに対して適用する可能性がある^{と示唆されるものの、現時点では十分に調査されていない。}著者らは、このような技術的背景に基づき、硬化コンクリートにアミンを含浸させることで、CO₂を促進的に固定(すなわち炭酸化)することを着想した。コンクリートが炭酸化すると細孔溶液のpHが低下するため、内部鉄筋の腐食リスクが高まる^{ことが知られているが⁹⁾、この点においてもアミンを活用する利点がある。}アミンはCO₂吸収液のほか、防錆剤としても使用される¹⁰⁾。細孔溶液中に存在するアミンの防食作用によって、炭酸化によるpH低下時においても鉄筋を腐食から保護する効果が期待できる。著者らは、このCO₂固定促進および鉄筋防食効果に関する実験的な検証¹¹⁻¹³⁾をもとに、**図-1**に示す手法を提案している¹⁴⁾。

近年、コンクリートのカーボンフットプリントを低減するために、セメントを混和材で高置換したコンクリートや、練混ぜ・養生時にCO₂を添加するコンクリートの技術開発が積極的に進められているが、防食性能を併存させているものは多くない。また、それらのほとんどが新設構造物への適用を狙った技術である。これに対して、著者らの提案技術は、新設・既設を問わず適用でき、これまで

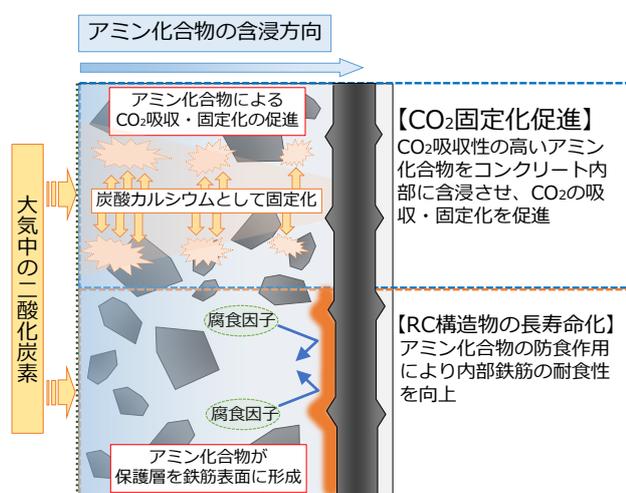


図-1 アミンを含浸させた鉄筋コンクリートにおいて期待される効果¹⁴⁾

に建設された膨大なコンクリートストックの有効活用が可能である。以下では、特定のアミンによるCO₂固定促進および鉄筋防食について、その作用機構と効果を解説する。

2. アミンを含浸させたセメント系材料へのCO₂固定機構と促進効果

2.1 アミンとCO₂の反応機構について

アミンとCO₂の反応機構は、生成物の種類によって2種類に分けられる。それは、重炭酸塩を生成する反応とカルバメート生成反応である。主に1級および2級アミンがカルバメートを形成し、3級およびヒンダードアミンが重炭酸塩を形成する^{15),16)}。コンクリートにCO₂を促進固定させる場合には、炭酸カルシウムが反応の最終生成物となるため、重炭酸塩の生成に着目することになる。

アミンのCO₂捕捉能力は、アミノ基の違いによって大きく影響される¹⁷⁾。さらに重要なことに、バイオミネラリゼーション領域の先行研究では、アミノ基を持つ有機添加剤が炭酸カルシウム結晶の核生成と成長過程に関与する可能性があることが示唆されている¹⁸⁾⁻²⁰⁾。

このように、アミンの化学構造によってCO₂を捕捉する効果が異なる可能性があるため、構造の異なるアミンを含むセメント系材料を用いてその性能を比較した。ここでは、1級および2級アミンの2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(AEEA)、2級ヒンダードアミンの2-(メチルアミノ)エタノール(MAE)、3級アミンのN-メチルジエタノールアミン(MDEA)を選び、これらアミンと、細孔溶液中に含まれると考えられるカルシウムイオン、そしてCO₂との反応機構を解説する。なお、それぞれのアミンの分子構造は**図-2**に示すとおりである。

(1) AEEAの反応機構

第1級アミンと第2級アミンはカルバメートを形成するアミンである。AEEAは、第1級アミンと第2級アミンの両方を含むため、カルバメート生成反応の対象となり^{15),17)}。AEEAの化学反応一式は、以下のように書くことができる^{15)-17),21)}。

CO₂の気液溶解平衡：

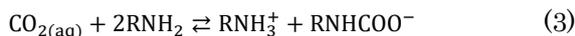


水の電離平衡：

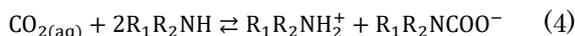


CO₂の吸収によるカルバメートの生成：

・AEEAの1級アミン部分の反応

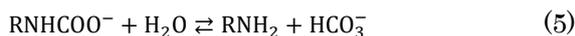


・AEEAの2級アミン部分の反応



アミンの水和反応（高圧環境下のみ生じる）¹⁶⁾：

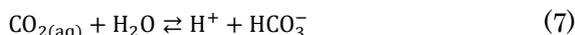
・AEEAの1級アミン部分の反応



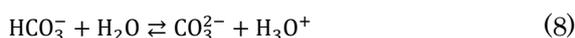
・AEEAの2級アミン部分の反応



CO₂と重炭酸イオンの化学平衡：



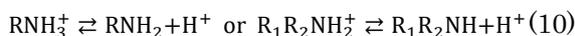
重炭酸イオンと炭酸イオンの化学平衡：



炭酸カルシウムの析出：



プロトン化したAEEAの解離(アミン再生)：



(2) MAEの反応機構

ヒンダードアミンの場合、アミノ基の窒素原子が置換基の立体障害を受けることでカルバメートは不安定になり、その結果CO₂吸収時に重炭酸塩を形成する¹⁵⁾。MAEは2級のヒンダードアミンであるため、カルバメートがさらに加水分解する反応を除けば、反応機構はAEEAと同じである^{16), 21)}。この反応の解説は前項に示したので、MAEについては主要3ステップ(反応機構のCO₂吸収、無機化、アミン再生)の反応のみをまとめた。MAEの化学反応は、以下のように書くことができる^{21), 22)}。

CO₂の吸収：



炭酸カルシウムの析出：



アミン再生：

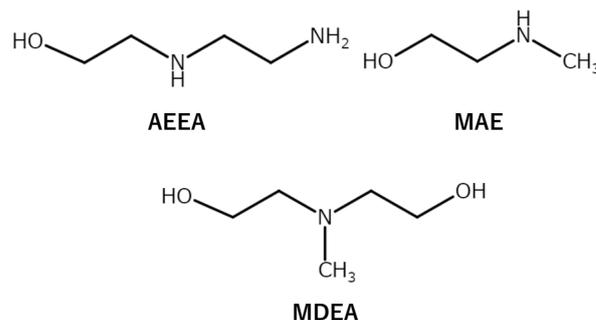
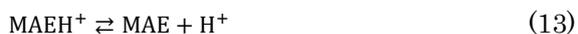


図-2 各アミンの分子構造

(3) MDEAの反応機構

MDEAはCO₂吸収時に重炭酸塩を形成する。Donaldson and Nguyen²⁰⁾によると、3級アミンはアミノ基の窒素原子に水素原子が結合していないため、カルバメートを生成できない。従って、CO₂と3級アミンの反応は以下のように進行する^{15), 24), 25)}。ここで、アミンはCO₂のゆっくりとした加水分解反応によって生成されるプロトンを受け取る役割を果たす²⁶⁾。

CO₂の吸収：



炭酸カルシウムの析出：



アミン再生：



これまでに示したアミンとCO₂の反応において、特に、1級および2級アミンとの反応によって生成するカルバメートは、重炭酸イオンよりも速く生成するため、1級および2級アミンでは重炭酸イオンの生成機構は無視できるほど小さくなることが知られている²⁷⁾。ここでは、セメント系材料にアミンを導入して炭酸カルシウムを促進的に生成することを目的としているため、CO₂吸収時に重炭酸塩の生成を伴うアミンを使用する必要がある。コンクリート中にそのようなアミンがある場合、Ca(OH)₂やC-S-Hから炭酸カルシウムを生成し、その生成状況によっては、アミン未使用の場合よりも炭酸カルシウムの生成速度が速くなり、従来報告されているような中性化/炭酸化に伴う組織の緻密化による強度向上につながる可能性がある。しかし、例えば1級および2級アミンの性質をもつAEEAから生成されたカルバメートは、高圧下で加水分解して遊離アミン

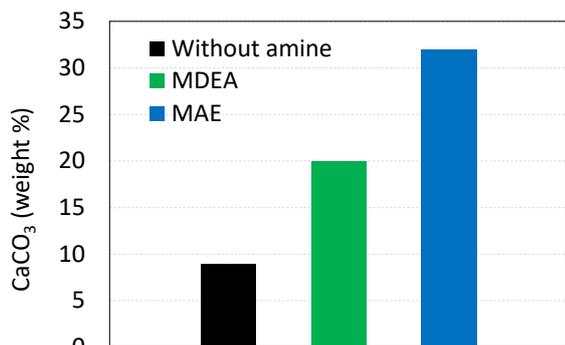


図-3 硬化コンクリートへのCO₂固定量の比較

と重炭酸塩を形成することができても、大気圧下では重炭酸塩を生成しない。すなわち、Direct Air Capture を標榜してコンクリートにアミンの導入を図る場合、大気圧下でCO₂を回収することになるため、AEEAは不適である可能性が高い。

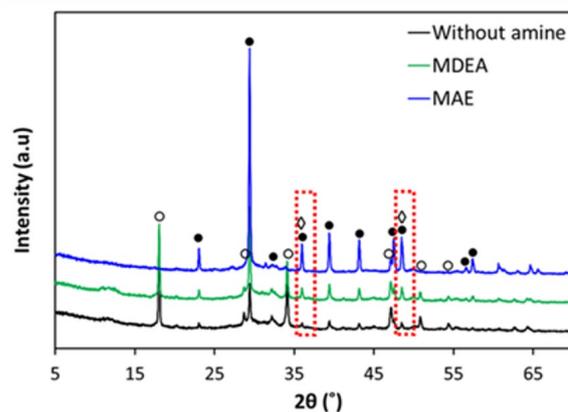
2.2 アミンを含浸させたセメント硬化体へのCO₂固定促進効果について

前節で述べたように、AEEAがコンクリート中でもたらずCO₂固定効果は小さいと考えられるため、MAE、MDEAについて、セメント硬化体粉末を用いて各アミンのCO₂固定促進効果を評価した。30gのセメント硬化体粉末に300mLの水あるいは10wt%のアミン水溶液を添加し、攪拌機によってよく混合した。この懸濁液をプラスチック製の三角フラスコに入れ、相対湿度60±10%、温度20±2℃、CO₂濃度5vol%の雰囲気下に設置し、さらに、その雰囲気を流量2L/minでウレタンチューブを通じて2時間バブリングによって投入した。そして、炭酸化後、吸引フィルターを用いて固相と液相を分離した。固相を40℃で24時間乾燥した後、熱重量示差熱分析装置を用いて炭酸カルシウムを定量した。

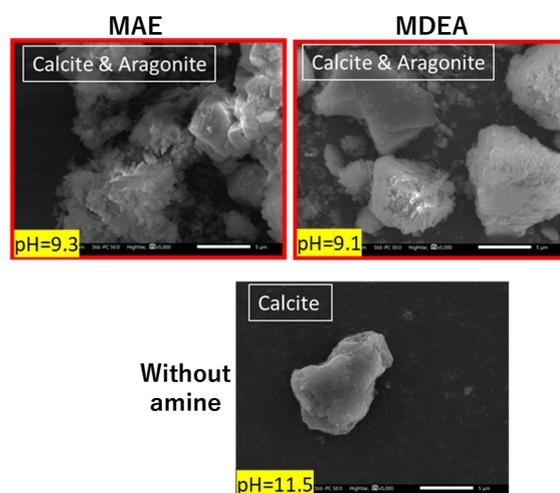
析出した炭酸カルシウム量の比較を図-3に示す。アミンを含まない場合と比較すると、アミン水溶液を使用した場合では、約2~3倍程度の生成量が得られている。アミンによって懸濁液中へのCO₂の溶解が促進され、より多くの重炭酸イオンが生成されたと考えられる。特に、その効果はMAEの方が高く、アミン種類等の影響を受ける。

2.3 炭酸カルシウムの結晶成長に及ぼすアミンの影響

炭酸イオンと錯形成する能力は、有機添加物であるアミノ基の存在に影響されるため、炭酸カルシウムの結晶成長はアミンの構造の違いにより変化すると考えられる。よって、セメント硬化体粉末をアミ



○ -Portlandite ● -Calcite ◇ -Aragonite
(a) XRDの結果



(b) SEM像

図-4 生成した炭酸カルシウムの結晶多形に与えるアミンの影響²⁸⁾

ンと水溶液中に懸濁し、ここにCO₂を導入すると、析出する炭酸カルシウムの結晶成長はその影響を受けるはずである。

図-4は、実験で析出した炭酸カルシウムの結晶の粉末X線回折(XRD)結果、走査電子顕微鏡(SEM)像および実験時のアミン溶液のpHをまとめたものである。図中に赤枠で示すように、アミンを添加すると、アラゴナイト(針状)とカルサイト(立方体、ひし形、多角形の板状結晶)の形成が確認できる。一方、アミンが存在しない場合は主にカルサイトが形成しており、この結果は先行研究²⁹⁾と一致する。

3. アミンの鉄筋防食機構とその効果

3.1 防錆剤として使用されるアミン

防錆剤としてのアミンの歴史は古く、20世紀中頃から、軍事産業での利用をきっかけに³⁰⁾、これまで様々な産業において利用されてきた。多種の金属材

料を防食可能であり、特に鉄や鋼材に対する防食効果が広く認識されている。その防食機構は、金属表面に吸着して被膜を形成し、腐食から守るものである^{31), 32)}。吸着には、静電吸着と化学吸着がある。静電吸着は、イオンの電氣的な相互作用による吸着であり、物理吸着とも言われる。例えば、塩酸中の鉄の腐食を防ぐためにアルキルアミン (RNH₂) を添加した場合を考える。アミンは溶液中において次式のようにプロトン化し、正電荷を帯びる。一方、鉄表面は、鉄イオンの溶出によって局所的に負電荷を帯び、その部分にプロトン化したアミンが静電的に吸着する。



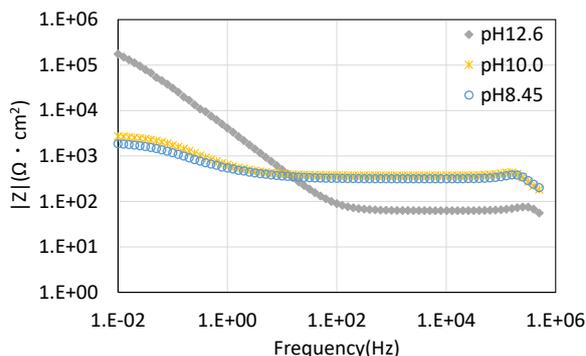
化学吸着は、アミノ基の窒素原子が有する非共有電子対を金属原子との間で共有することで結合する吸着を指す。RNH₂ の鉄表面への化学吸着は次式にて表される。



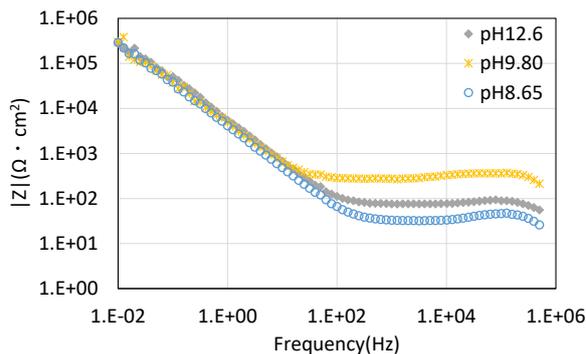
このようにアミンが吸着した金属表面ではアノード反応およびカソード反応が抑制される。その効果はアルキル鎖の長さや分岐度の影響を受ける。アルキル鎖が長く炭素数が大きいほど防食効果は高い傾向にあるが、分岐が多く立体障害を起こす場合には吸着率が落ちるため防食効果は小さくなる¹⁰⁾。2章で示したアルカノールアミンは炭素数が比較的小さいものであるが、炭酸化したコンクリート内部の pH 環境であれば、十分な防食効果が期待できる。

3.2 コンクリート中を模擬した水酸化カルシウム水溶液中における MDEA の防食効果

2.2 節に示したアミンから MDEA を選定し、炭酸化環境におかれた鋼材に対する防食効果を検証した。試験環境は水溶液中とし、コンクリート中を模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液と、そこに MDEA を添加して MDEA 濃度 5wt% とした水溶液を試験溶液とした。それぞれの試験溶液に研磨した SS400 鋼材を浸漬し、さらに CO₂ ガスを溶解させて pH を段階的に 8.5 程度まで低下させ、鋼材のインピーダンス特性の変化を取得した。加えて、動電位分極試験により分極特性についても取得し、MDEA を添加しない場合と比較した。また、インピーダンス計測は 3 電極系にて行い、交流電位の振幅を 10mV、周波数範囲を 500kHz~10mHz とした。計測のタイミングは、



(a) MDEA 添加なし



(b) MDEA 5wt% 添加

図-5 MDEA 添加の有無による鋼材のインピーダンススペクトルの比較³³⁾

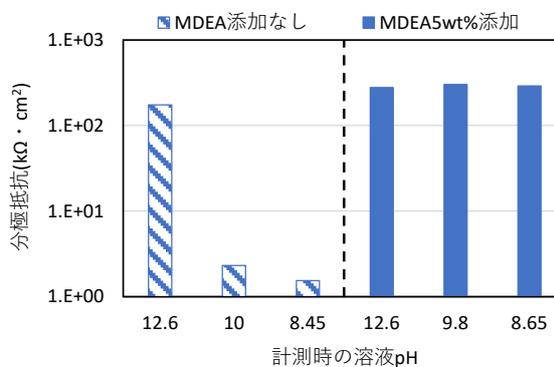


図-6 MDEA 添加の有無による分極抵抗の比較³³⁾

浸漬開始あるいは pH 調整の 24 時間後とした。動電位分極試験は、最後のインピーダンス計測から 4 時間後に行い、電位の掃引速度を 1mV/sec とし自然電位からカソード側に 250mV 分極した後、30 分休止し、次にアノード側に 250mV 分極した。

ボード線図を図-5 に、10mHz と 10kHz 時のインピーダンス値の差分から算出した鋼材の分極抵抗を図-6 に示す。pH が 12.6 の場合、いずれのケースでも数百 kΩ の高い分極抵抗を示し、鋼材表面は不働態化している。その状態から炭酸化によって pH が低下すると、MDEA を添加していない場合では 10Hz 以下の周波数帯でインピーダンスの低下が生

じ、分極抵抗は数百 Ω まで低下する。すなわち、炭酸化によって鋼材が脱不動態化したことがわかる。一方、MDEA を添加した場合は pH が低下しても、10Hz 以下の周波数帯においてインピーダンススペクトルに変化はなく、分極抵抗が高い状態を維持している。

3.3 炭酸化に対する MDEA の防食メカニズム

動電位分極試験の結果を図-7 に示す。MDEA の添加によってアノード電流が大幅に抑制されており、炭酸化によって pH が低下した環境でも 3.1 節で示した吸着作用によって鋼材が保護されていることが予想される。

式(17)および(18)から、MDEA による鋼材へ作用は、プロトン化した MDEAH⁺の静電吸着か、MDEA の化学吸着による。化学吸着は大きな活性化エネルギーを必要とする遅い吸着であり、試験溶液に浸漬した鋼材への化学吸着が進むよりも先に、鋼材の表面には Fe₃O₄層が形成すると考えられる。この Fe₃O₄ は高 pH 環境において安定であり、鋼材は不動態化する。Fe₃O₄ の等電位点は pH6.2 付近に存在し、それより高い pH において Fe₃O₄ は負に帯電する³⁴⁾ため、MDEAH⁺が吸着する。ただし、MDEA は酸乖離定数 pK_a が 8.6~9.1 の範囲にあるため³⁵⁾、浸漬開始時の高 pH 環境ではほぼ電離せず、それ故 MDEAH⁺の静電吸着もほぼ生じ得ない。その状態から炭酸化によって pH が低下すると、MDEA が電離して MDEAH⁺が生じる。pH 低下によって Fe₃O₄ は安定性を損なうため、MDEA を添加しない場合に鋼材は腐食したが、MDEA を添加した場合には MDEAH⁺が Fe₃O₄に吸着して保護効果を発揮し、鋼材が防食されたと考えられる。

4. 実環境曝露による効果の検証

これまでに示した短期的なラボ試験によるアミンの効果は、実環境において、かつ年単位の期間において同様に発現することを検証するため、2023 年 5 月より、実規模部材を用いた実環境曝露試験を開始した。東京都江東区の当社技術研究所敷地内の試験状況を写真-1 に示す。本曝露試験は、東京、北海道、沖縄の国内 3 地点で実施しており、多様な環境条件においてその効果を検証する予定である。

また、東京都が推進する、東京ベイ eSG プロジェクト³⁶⁾において、環境改善・資源循環をテーマとした先行プロジェクトの 1 つに、本技術の実用化に向けた取組が採択された。東京都の支援を受け、東京

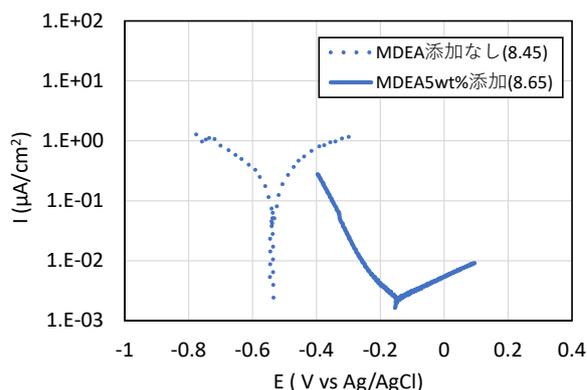


図-7 MDEA 添加の有無による分極特性の比較³³⁾



写真-1 曝露試験の状況

ベイエリアでの大規模な検証実験を 2024 年から本格始動する。

これらの実環境試験では、炭酸化促進効果や防食効果のほか、施工方法、アミンの耐久性、コンクリートの圧縮強度への影響、施工面の外観変化など、多面的な評価を行う予定である。

5. まとめ

本稿では、鉄筋コンクリートに対するアミンを用いた CO₂ 固定化技術について、その概念を解説するとともに、特定のアルカノールアミンによる CO₂ 固定促進効果と内部鉄筋の防食効果の検証結果を紹介した。また、本技術の実用化に向けた検証実験についても紹介した。

CO₂ 固定促進と建物の長寿命化の双方を実現する本技術は、カーボンニュートラルおよび持続可能な社会の実現に大きく寄与すると考える。早期の実用化を目指し、今後の開発に取り組みたい。

<参考文献>

- 1) Masoud Mofarahi, Yaser Khojasteh, Hiwa Khaledi, Arsalan Farahnak, Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine, *Energy*, 33, 8, 2008, 1311-1319.
- 2) Douglas Aaron, Costas Tsouris, Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review, *Separation Science and Technology*, 40:1-3, 2005, 321-348.
- 3) Weifeng Zhang, Juan Li, Qihua Wang, Xuefei Qiu, Desorption and mineralization of CO₂ in amine-based solution by Ca(OH)₂, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 97, 2020, 103056.
- 4) Niklas Hedin, Linnea Andersson, Lennart Bergstrom, Jinyue Yan, Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, *Applied Energy*, 104, 2013, 418-433.
- 5) Yacheng Liu, Weidong Fan, Kang Wang, Junchao Wang, Studies of CO₂ absorption/regeneration performances of novel aqueous monoethanolamine (MEA)-based solutions, *Journal of Cleaner Production*, 112 (5), 2016, 4012-4021.
- 6) Wang Mei, Wang Mingming, Rao Na, Li Jiale, Li Jianfen, Enhancement of CO₂ capture performance of aqueous MEA by mixing with [NH₂e-mim][BF₄], *RSC Advances*, 8 (4), 2018, 1987-1992.
- 7) Zhihong Wu, Jiayuan Liu, Guoli Zhang, Yao Wang, Yubin Wang, Effect of aluminum sulfate alkali-free liquid accelerator with compound alkanol amine on the hydration processes of Portland cement, *Construction and Building Materials*, 308, 2021, 125101.
- 8) 宋玄眞, 新大軌, 細川佳史, 宮川美穂: フライアッシュセメントの初期水和反応に及ぼすアルカノールアミンの影響, セメント・コンクリート論文集, 73, 1, 2019, 59-64.
- 9) 鳥取誠一, 宮川豊章: 中性化の影響を受ける場合の鉄筋腐食に関する劣化予測, 土木学会論文集, 767, 2004, 35-46
- 10) 藤井晴一: 有機腐食抑制剤, 工業化学雑誌, 68 (11), 1965, 2035-2039.
- 11) Kirushnapillai Kopitha, Yogarajah Elakneswaran, Ryoma Kitagaki, Ryosuke Saito, Masato Tsujino, Akira Nishida, Hisanori Senboku, Naoki Hiroyoshi, N-methyldiethanolamine (MDEA) as an effective CO₂ absorbent for direct air capture (DAC) in cement-based materials, *Chem. Eng. J.* 475, 2023, 146067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146067>
- 12) X. Zhuo, T. Pan, D. Oh, R. Kitagaki, Y. Elakneswaran, H. Senboku, R. Saito, K. Yano, Y. Yoda, M. Tsujino, A. Nishida, Mechanical Properties of Hardened Cement Paste Containing Amines, *ICCC*, 16, 2023, 95-98.
- 13) 齊藤亮介, Yoganandan GOVINDARAJ, 矢野慧一, 坂入正敏: 炭酸化環境におかれた鋼材に対する MDEA の防食効果, コンクリート工学年次論文集, 45 (1), 2023, 1696-1701.
- 14) コンクリート表層に塗布した含浸剤で CO₂ 吸収を促進: <https://www.shimz.co.jp/company/about/news-release/2022/2022017.html> (閲覧日: 2023年11月2日)
- 15) A. Najafloo, A.T. Zoghi, F. Feyzi, Measuring solubility of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol at low CO₂ loadings and modelling by electrolyte SAFT-HR EoS, *J. Chem. Thermodynamics* 82, 2015, 143-155.
- 16) M. Sharif, T. Zhang, X. Wu, Y. Yu, Z. Zhang, Evaluation of CO₂ absorption performance by molecular dynamic simulation for mixed secondary and tertiary amines, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 97, 2020, 103059.
- 17) D. Pandey, M.K. Mondal, Equilibrium CO₂ solubility in the aqueous mixture of MAE and AEEA: Experimental study and development of modified thermodynamic model, *Fluid Phase Equilib.* 522, 2020, 112766.
- 18) N. Wada, N. Horiuchi, M. Nakamura, K. Nozaki, A. Nagai, K. Yamashita, Calcite Crystallization on Polarized Single Calcite Crystal Substrates in the Presence of Poly-Lysine, *Cryst. Growth Des.* 18, 2018, 872-878.
- 19) M.A. Hood, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, The role of residue acidity on the stabilisation of vaterite by amino acids and oligopeptides, *Cryst. Growth Des.* 14, 2014, 1077-1085.
- 20) H. Tong, W. Ma, L. Wang, P. Wan, J. Hu, L. Cao, Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process, *Biomaterials*. 25 (2004) 3923-3929.
- 21) F.P. Gordesli, C.S. Ume, E. Alper, Mechanism and kinetics of carbon dioxide capture using activated 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, *Int. J. Chem. Kinet.* 45 (2013) 566-573.
- 22) M. Xiao, W. Zheng, H. Liu, X. Luo, H. Gao, Z. Liang, Thermodynamic analysis of carbamate formation and carbon dioxide absorption in N-methylaminoethanol solution, *Appl. Energy*. 281, 2021, 116021.
- 23) T.L. Donaldson, Y.N. Nguyen, Carbon Dioxide Reaction Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 1980, 260-266.
- 24) F. Closmann, T. Nguyen, G.T. Rochelle, MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture, in *Energy Procedia*, 2009, 1351-1357.

- 25) W.-C. Yu, G. Astarita, D.W. Savage, Kinetics of carbon dioxide absorption in solutions of Methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 40 (8), 1985, 1585-1590
- 26) J. Seagraves, R.H. Weiland, Treating high CO₂ gases with MDEA, *Pet. Technol. Q. GAS*, 2009, 103.
- 27) N. Makul, Towards Computational CO₂ Capture and Storage Models, *Glob. Environ. Eng.* 8, 2021, 55-69.
- 28) Kirushnapillai KOPITHA, Yogarajah ELAKNESWARAN, Hisanori SENBOKU, Yuya YODA, TOWARDS AMINE-BASED CO₂ CAPTURE IN CEMENT-BASED MATERIALS, *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 45 (1), 2023, 1066-1073.
- 29) Y. Huang, X. Zheng, Y. Wei, Q. He, S. Yan, L. Ji, Protonated amines mediated CO₂ mineralisation of coal fly ash and polymorph selection of CaCO₃, *Chem. Eng. J.* 450, 2022, 138121.
- 30) 山本正: 包装材料としての気相防錆剤, *材料試験*, 5 (33), 1956, 346-351.
- 31) 藤井晴一: 金属の腐食抑制剤, *高圧力*, 3 (1), 1965, 410-414.
- 32) 荒巻國次: 腐食抑制剤の作用 (その 1), *Zairyo-to-Kankyo*, 56 (6), 2007, 243-251.
- 33) 齊藤亮介, 辻埜真人, エラクネスヨガラジャ, 北垣亮馬, アミンを利用した既設コンクリートに対する CO₂ 固定促進手法, *コンクリート工学*, 61 (9), 2023, 854-858.
- 34) 田村紘基, 古市龍三郎: 金属酸化物表面水酸基のイオン交換機能の評価, *分析化学*, 40 (11), 1991, 635-640.
- 35) Ardi Hartono, Muhammad Saeed, Inna Kim, Hallvard F. Svendsen, Protonation Constant (pKa) of MDEA in Water as Function of Temperature and Ionic Strength, *Energy Procedia*, 63, 2014, 1122-1128.
- 36) 東京都政策企画局 東京ベイ eSG プロジェクト: <https://www.tokvobayesg.metro.tokyo.lg.jp/> (閲覧日 2023 年 11 月 2 日)