

固体電解質による気体分離

Gas Separation by Solid Electrolytes

岩原 弘 育*

Hiroyasu Iwahara

1. はじめに

固体電解質とは、固体でありながらその中をイオンが容易に動き、電場をかければそのイオンによって電気が流れる物質、すなわち、イオン導電性固体のことをいう。固体電解質中を動きうるイオン種は、ふつうただ一種類に限られ、何種類ものイオンが同時に導電にあずかることはまずない。このことは、固体中をただ一種類の物質だけが透過できることを意味し、これを利用すれば各種の混合ガスからただ一種類のガスのみを分離することが可能である。

このようなガス分離法はまだ試験段階の初期にあり、小規模な酸素ポンプが実験室等で実用されているにすぎない。しかし、後述するような秀れた特長をもつので、良好な固体電解質が見つければ、今後発展の余地が十分ある。本稿では、固体電解質を用いてどのようにしてガス分離ができ、この方法がどのような特長をもち、どんな種類の固体電解質を使うことができそうかについて述べてみる。

2. 固体電解質によるガス分離の原理

固体電解質を隔壁として用いるガス分離法には直流通電法と分圧差による濃淡電池短絡法が考えられる。また、ガス状の化合物分子から特定の元素のみを固体電解質を介して抽出する気相電解法によるガス分離も可能である。これらの分離原理について酸素の場合を例にとって説明しよう。

2.1 直流通電法

図-1に模式的に示したように、安定化ジルコニアなどの酸素イオン**導電体を隔壁とし、その両面に多孔性電子導電体をとりつけて、数百度以上の高温でその一方を空気にさらし、この空気側を負極として直流通

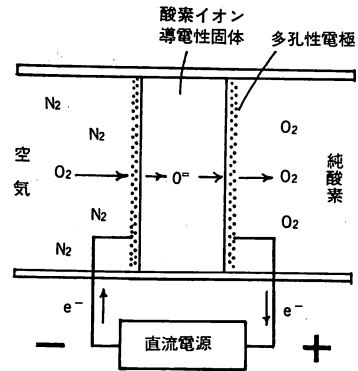
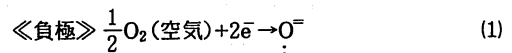
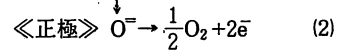


図-1 直流通電法による酸素分離

電する。すると負極で空気中の酸素分子が解離してイオン化し、酸素イオンとなって電解質中を移動し、正極で放電して再び酸素分子となる。つまり、酸素は次の電気化学過程により隔壁を通過する。



(固体電解質)



この固体電解質中をイオンとして移動できるのは酸素のみで窒素、アルゴン、二酸化炭素等は正極側に移行できないので、酸素のみが選択的に分離でき純粋な酸素ガスがえられる。

ガス分離に応用できる固体電解質は、その導電イオンが放電すると気体分子となるものに限られる。このような固体電解質として酸素イオン導電体のほか、プロトン導電体、塩素イオン導電体、フッ素イオン導電体などがあげられる。

2.2 濃淡電池短絡法

図-1と同じ装置で、外部からの通電はせず、隔壁の

**注 現在の正式名称は酸化物イオン、同様に塩素の場合は塩化物イオンが正式名であるが本稿では通称の「塩素イオン」を用いる。

*鳥取大学工学部資源循環化学科教授
〒680 鳥取市湖山町南 4-101

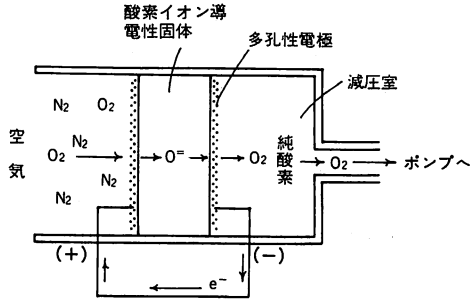


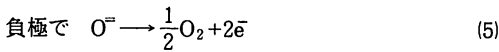
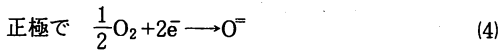
図-2 濃淡電池短絡法による酸素分離

一方を空気にさらし、他方を減圧にすると、空気極を正極として酸素ガス濃淡電池が形成され、

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

与えられる起電力を生じる。ここで P_1 および P_2 は空気中および減圧室の酸素分圧であり、 R 、 F 、および T はそれぞれ気体定数、ファラデー定数および絶対温度である。

この濃淡電池を短絡すれば、両ガス室の酸素分圧の違いが駆動力となり、



の反応*が進行して、高酸素分圧側から低酸素分圧側へ酸素が透過する。酸素以外のイオンは固体電解質内を移動しえないので、ガス分離ができる(図-2)。

この場合の酸素透過速度 v は固体電解質の酸素イオン導電率を σ_o (S cm^{-1})、厚さを d (cm)として次式で与えられる

$$v = 2.87 \times 10^{-6} \frac{T\sigma_o}{d} \log \frac{P_1}{P_2} \quad (6)$$

($\text{cm}^3(\text{NTP})/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$)

(6)式からわかるように、ガス透過速度は両ガス室の酸素分圧比の対数に比例する。この点は、その透過速度が酸素分圧差に比例する高分子膜法とは本質的に異なる。

2.3 気相電解

混合ガスからの純ガス分離のみでなく、固体電解質を用いて、化合物ガスから特定の原子種を電気化学的に引き抜く、いわゆる気相電解によるガス分離を行うこともできる。たとえば、酸素イオン導電体を用いて

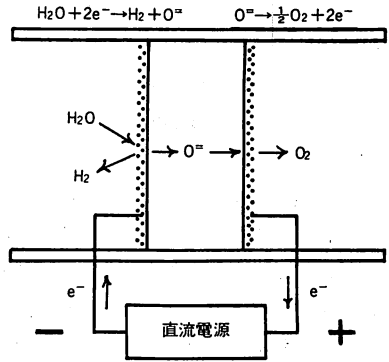


図-3 酸素イオン導電体を用いた水蒸気電解

水蒸気(気体水分子)から酸素を分離して水素を得るための水蒸気電解¹⁾もこれを応用したもので、この方法はきたるべき水素エネルギーシステムの時代の効率のよい水素製造法として期待されている。図-3にこの水蒸気電解の原理図を模式的に示す。

3. 固体電解質法の特長と問題点

固体電解質を用いたガス分離の最大の特長は、一段の分離操作で100%純粋なガスが得られることである。また、固体電解質の多くは高温型であり、高温で発生した混合ガスをその温度のまま分離でき、これが利点となる場合もありうる。

通電法では、分離操作自体に加圧または減圧ポンプを必要とせずガス分離の制御は電流および電圧で容易に行えるので便利である。この方法では単位時間あたりのガス透過量はファラデーの法則によって電流 i (A)のみできまり、次式で与えられる(n は導電イオンが放電してガス分子となる際必要な電子数、酸素の場合は $n=4$)。

$$v = \frac{22400}{96500 \cdot n} i \quad (\text{cm}^3(\text{NTP})/\text{sec}) \quad (7)$$

したがって電流によって、分離速度を容易に制御することができ、電流の向きをかえて透過方向を逆にすることもたやすい。一方、(3)式から明らかのように、分離前後のガス圧比は、隔壁にかかる電圧によってきまる。したがって印加電圧を制御することによって分離ガス圧を調節することも可能で、後述するように、これを利用した酸素ポンプが実験室等で実用されている。

濃淡電池短絡法では、(6)式から明らかのようにガス透過速度は両ガス室における分圧比の対数に比例する。本法は、透過速度が分圧差に比例する既存の膜分離法とこの点で本質的に異なる。たとえば、酸素ガスを1

*注 (1),(2)式と正・負極が逆となる

気圧の空気から減圧法により分離しようとするとき、高分子膜法では減圧差に限界（1気圧）があるのに対し、固体電解質法では減圧比をどんどん大きくすることができそれだけ透過速度が増すことができる。（6. および図-9参照）

なお、固体電解質法によるガス分離の際には、そのガス分圧は、固体電解質を用いたガス濃淡電池の起電力から容易に知ることができる。たとえば酸素ガスの場合には起電力は(3)式によって与えられる。それ故、一方のガス室の酸素分圧 P_1 が既知であれば他方のガス室の分圧 P_2 はその起電力から知ることができ、この分離膜をガスセンサとして働かせることもできる。ガス分離操作中の圧力を知るためには隔壁に通電電極のほか、これとは分離して圧力検知用電極を取付ける必要がある（図-5参照）。

固体電解質を用いたガス分離法の問題点を要約すると

- 1) 電極および導線を取付ける必要があり、セパレータの構造が複雑になる。
- 2) 固体電解質の多くはセラミック状で、分離膜として薄膜化、緻密化することがむづかしい。
- 3) イオン導電率が低温で十分でなく、多くの場合高温を必要とする。
- 4) 高温のため熱力学的な分離エネルギーが大きくなる。
- 5) 直流電源を必要とする。（通電法および電解法の場合）

などとなる。高分子膜のように屈伸自在なシート状とはできず、また膜を通して通電しなくてはならないので、高分子膜や多孔性隔壁の場合にくらべてガス分離装置の構造は複雑なものとなろう。

4. 分離に要するエネルギー

固体電解質を用いて、混合ガスを分離するのに要するエネルギーは、理想的には混合の自由エンタルピー ΔG_{mix} に相当する電力のみでよい。しかし、電流を流せば、電解質や電極材などのオーム抵抗 (R_i, R_e) によるジュール熱やガス電極反応の遅れによる過電圧 η が加わり、これらによる電力損失をも含めた総和が実際の分離に必要な電力 W となる。

$$W = \frac{\Delta G_{mix}}{nF} i + (R_i + R_e) i^2 + i\eta \quad (8)$$

第二、第三項の電力損をできるだけ少なくするためには、①固体電解質を改良して導電率を上げる。②固体

電解質を薄膜化して抵抗を下げる。③電極を改良して分極を小さくする、などの手段を講じる必要がある。

ΔG_{mix} は絶対温度に比例して増大するが、 R および η は高温ほど小さくなり、ふつう、この効果の方が大きいので、高温の方が実際の分離エネルギーは少なくてすむ。一方、高温になるほど、周辺材質の選択、熱管理などが難しくなるので、運転の最適温度はそれらの兼ね合いできまる。

なお、濃淡電池短絡法（図-2）で両極を短絡する代りに負荷をつなげば、ガス分離しながらポンプ電力の一部を回収することも可能であるが、エネルギー節約にはつながらない。

気相電解では、電解される化合物の生成自由エンタルピー ΔG に相当する電力に加えて、(8)式と同じく、固体電解質の抵抗や分極によるエネルギー損失分を補うだけの電力が必要である。

5. 現存の固体電解質とガス分離

ガス分離のための固体電解質として要求される性質は

- 1) 導電イオンが放電すると気体分子となるもの
- 2) 使用温度でイオン導電率が十分高いこと
- 3) 電子導電率は十分低いこと
- 4) 緻密でガス漏れのないこと
- 5) 化学的に安定な物質であること
- 6) 製造が容易であること

などでとりわけ1)の条件が必須であり、能率のよい分離には2)~4)の条件が不可欠である。表1にガス分離に利用できる導電イオンとその代表的な固体電

表1 ガス分離に利用できる固体電解質例

分離気体	イオン導電体	固体電解質例	使用温度その他
酸素	酸素イオン導電体	$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ $(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$ $(CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}$ $(CeO_2)_{0.8}(Gd_2O_3)_{0.2}$ $(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$ $(Bi_2O_3)_{0.85}(Nb_2O_5)_{0.15}$	安定化ジルコニア } 500℃以上 セリア系 } 酸化ビスマス系 } 400~800℃ 還元雰囲気不安定
		水素	
フッ素	フッ素イオン導電体	$PbF_2 (+2\% KF)$ $PbSnF_4$	100~250℃ } 高温で加水分解をうけやすい
塩素	塩素イオン導電体	$PbCl_2 (+\% KF)$ $SnCl_2$	100~300℃ } 吸湿性あり
ナトリウム蒸気	ナトリウムイオン導電体	$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	$Na - \beta$ アルミナ 200~400℃

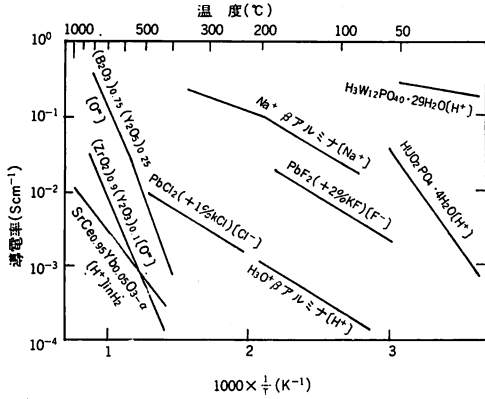


図-4 おもな固体電解質の導電率 [カッコ内は導電イオン種を示す]

解質とを、図-4にそれらの導電率と温度との関係を示した。それらのほとんどは室温での導電率が小さいので、ガス分離には高温を使用しなければならない。

以下に各種イオン導電体とそれらを用いたガス分離について述べる。

5.1 酸素イオン導電体

酸素イオン導電体として酸化ビスマス系、セリア系、ジルコニア系などが知られている。これらのうち酸素イオン導電率では前二者にくらべてやや低いが、還元雰囲気でも安定でセラミックスとしての強度も大きいジルコニア系固体電解質の方が実用性が高い。

酸化ビスマス系固体電解質は還元雰囲気には弱いという欠点があるが、酸素イオン導電率は一番高いので、酸化雰囲気における酸素分離にうまく使える可能性はある。セリア系固体電解質も還元雰囲気にはやや弱い。

実用的な安定化ジルコニアにもいろいろな種類があるが、一般に使われるのは $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ や $(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$ 組成のもので、導電率を上げるためふう、600°C以上の高温を要する。これらを用いて酸素ポンプが作られ、また、前述の水蒸気電解による水素製造装置の開発研究がなされている。このほか、窒素酸化物の分解²⁾や炭酸ガスの分解³⁾にもジルコニアの使用が考えられている。濃淡電池短絡法による酸素の抽出装置については米国特許⁴⁾がある。

図-5は酸素ポンプの構成図を模式的に示したもので、電極をつけた安定化ジルコニア管(径10~20mmのもの)は2.1でのべた原理により密閉系へ酸素だけを送り込んだり、抜き出したりできるポンプの役割を果す。密閉系の酸素分圧は、安定化ジルコニアの一部に取付けた酸素濃淡電池の起電力で検知でき、この電圧信号をフィードバックして、酸素ポンプに流す電流(また

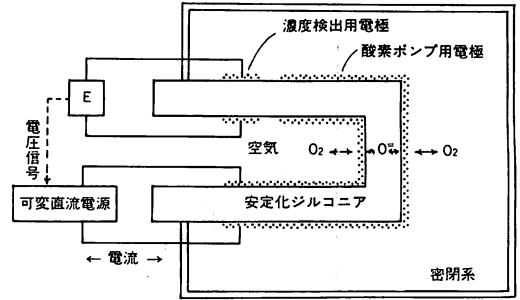


図-5 酸素ポンプの原理図

は印加電圧)を制御すれば、酸素分圧を常に一定に保つこともできる。従来、酸素分圧制御が困難とされていた $10^{-3} \sim 10^{-7}$ 気圧の範囲についてこの方法が容易に利用でき、市販品もあるので実験室などで広く使われている。

大量の酸素を分離できる装置はまだない。これは安定化ジルコニアの導電率が不十分(抵抗が大きい)で大電流を流せないためで、今後、隔壁を如何に薄膜化して抵抗を下げていくかが課題となる。

安定化ジルコニアの薄膜化ならびにガス電極取付け技術は、第三世代燃料電池として有望視されている固体電解質燃料電池の開発研究過程でかなりの進歩をみせている⁵⁾。この燃料電池では多孔質支持管の表面に、順次、多孔質電極材一緻密な安定化ジルコニア層一多孔質電極材をそれぞれ数10μの厚さで取付ける必要があり、この技術はそのままガス分離技術へと結びつけることができよう。

5.2 プロトン導電体

常温で高いプロトン導電性を示す固体として含水ヘテロポリ酸 $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ (M=Mo or W) 結晶が知られているが、これらを安定に用いるためには70%以上の相対湿度が必要である。含水ウラニルリン酸 $HUO_2 \cdot 4H_2O$ やアンチモン酸 $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ はそれよりプロトン導電率は約二桁低いが乾燥雰囲気でもかなり安定なのでこれを用いて常温における水素分離が試みられている⁶⁾。

筆者らが見出した高温型プロトン導電体⁷⁾を用いても水素分離ができる。このものは三酸化セリウムストロンチウムを母体としたセラミックス ($SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ など) で、400°C以上の高温で水素または水蒸気の存在下でかなりのプロトン導電性を示すものである。図-1の場合と同じように、このものに電極を取付けこれを隔壁として水素雰囲気のもとで直流通電すると、負極に水素が発生し、その発生量と通電電流と

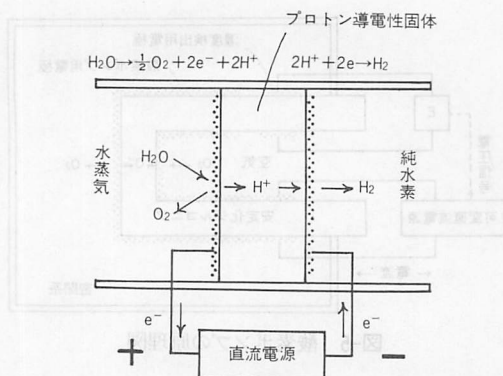


図-6 プロトン導電体を用いた水蒸気電解

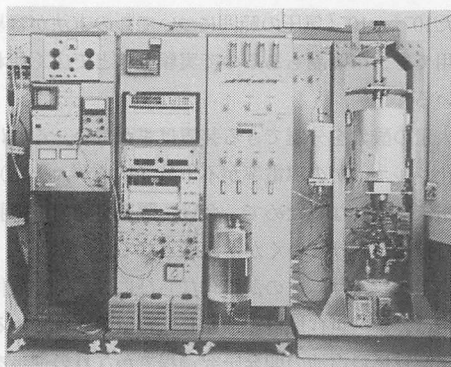


図-7 高温型プロトン導電体を用いた水蒸気電解試験装置

の関係はファラデーの法則に従う⁸⁾。筆者らはこのものを用いてエチレン-水素混合ガスや炭酸ガス-水素混合ガスから水素を抽出できることを小規模な実験で確認している⁹⁾。

また、このプロトン導電体を用いて、図-6に示した原理による高温水蒸気電解を試み¹⁰⁾、図-7に示した装置を試作して3.8 l/hrの規模で水素を得ることができた。この水素は純粋で非常に乾燥したもの（水蒸気分圧0.38Torr.）であった。しかし、このセラミックスのプロトン導電率も大規模なガス分離に応用できるほど高くないので、今後、その薄膜化や、更に良好な固体電解質の探索が望まれる。

ヒドロニウムまたはアンモニウム置換βアルミナもプロトン導電性を示すが、緻密で薄く、かつ大きなセラミック隔壁をつくるのが本質的に困難なので、水素分離膜用には不向きであろう。

5.3 ハロゲンイオン導電体

高温で安定なフッ素イオン導電体としてフッ化カルシウム系やフッ化ランタン系あるいはフッ化鉛を母体としたものなどが知られており、いずれも同温の酸素イ

オン導電体より高い導電率を示す。しかし、室温での導電率は小さく、常温でセラミックスの形でガス分離に使うことは困難であろう。また比較的低温まで高い導電率を示すPbSnF₄やPbF₂(+2%KF)などは300℃以上の高温で不安定で使用ガスに水分があると加水分解をして劣化するのが問題である。

塩素イオン導電体の導電率は一般にフッ素イオン導電体のそれに比べて低い。その中で塩化鉛系や塩化アンチモン系の多結晶体が比較的高い塩素イオン導電率を示すが、後者では吸湿性が著しくガス分離用には不向きであろう。

最近注目されているクラウンエーテル-ハロゲン化合物複合体や高分子-ハロゲン化合物複合体のハロゲンイオン導電体は、その導電率自体は低い(10⁻⁴~10⁻⁶S cm⁻¹)が、可塑性なので薄いフィルム状にして抵抗を下げられるならハロゲンガス分離膜として使用できるかも知れない。

6. 混合導電体によるガス分離

濃淡電池短絡法で外部回路を短絡して電流を流す代わりに、固体電解質自体に電子導電性をもたせれば、電極も外部回路の導線も不要となり、分離装置が簡略化する。固体中をイオンと電子の双方が動きうる物質を混合導電体といい、良好なものがあれば、上記の原理によるガス分離隔壁として利用できる。たとえば、酸素イオン-電子混合導電体を隔壁として二室を区切り、一方を空気にさらし、他方を吸引してやると隔壁の両面においてこの場合も(4)、(5)式が進行し、酸素のみが透過する(図-8)。いま、この混合導電体の電子導電率が酸素イオン導電率にくらべて十分大きいとすると、透過速度はこの場合も(6)式にしたがう筈である。

これに用いる混合導電体として、コバルトや鉄を含むペロブスカイト型酸化物¹¹⁻¹³⁾やセリウムを含むジルコニア¹⁴⁾が考えられているが、それらの酸素イオン導電率は1,000Kで10⁻²S cm⁻¹程度（電子導電率はそれより数桁高い）のものであり、これをぶ厚い隔壁として用いるためには、まだ十分に高い値とはいえない。これらのセラミックスを薄膜化して厚さ10μとした隔壁でガス室をつくり、1,000Kで大気から純酸素を吸引抽出する場合の吸引圧P₂と透過速度の関係を(6)式から計算して図-9に示した。

比較のため、同じ厚さのシリコン膜（透過係数f=3.5×10⁻⁸cm³·cm/cm² sec cm Hg）を常温で用いた場合の酸素透過速度vをよく知られた次式

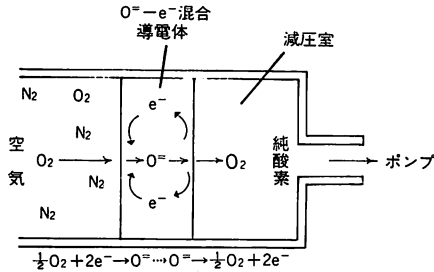
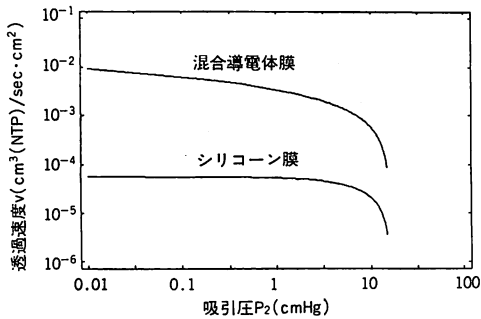


図-8 酸素イオン-電子混合導電体による酸素分離



混合導電体	酸素イオン導電率	10^{-2} Scm^{-1}
	電子導電率	10^1 Scm^{-1}
シリコン膜	酸素透過係数	$3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{NTP}) \text{ cm}^{-2} \text{ sec}$

図-9 酸素イオン電子混合導電体膜とシリコン膜の酸素ガス透過速度の比較 (厚さ10μ)

$$v = \frac{f(P_1 - P_2)}{d} \quad (\text{cm}^3 (\text{NTP}) / \text{sec} \cdot \text{cm}^2)$$

から求めて同図に破線で示した。この図から、同一厚さでは混合導電体の酸素透過性の方がはるかに優れていることがわかる。

7. おわりに

上記のようなガス透過性能の比較は、混合導電体法とその原理が本質的に同じである濃淡電池短絡法についても適用でき、高分子膜と固体電解質とのガス透過性能をくらべてみる事ができる。たとえば、安定化ジルコニアの酸素イオン導電率は上記の混合導電体のそれと同程度 ($1,000\text{K}$ で 10^{-2} Scm^{-1}) であるので、図-9の結果はそのまま安定化ジルコニアとシリコン膜のガス透過性能の比較にもなる。この図から、安定化ジルコニアの酸素透過能は、同じ厚さのシリコン膜にくらべれば、はるかに大きいことが明らかである。

そのほかの固体電解質もほぼ同じ程度のガス透過性能をもつが、固体電解質はセラミック状のものが殆んどで、高分子膜と同じように薄く、かつ、緻密な膜を

つくることは、今日のところ、非常に困難である。

したがって、大規模なガス分離に応用できるのはまだ相当先の話で、当面は固体電解質の最大の利点である100%純粋なガスが分離できるという特徴を生かした小規模なガス分離装置に利用の道が求められよう。

参考文献

- 1) W. Doenitz et al ; Int. J. Hydrogen Energy, 5 55 (1980)
- 2) T. M. Gür, R. A. Huggins ; J. Electrochem. Soc. 126 1067 (1979)
- 3) T. E. Erstfeld, et al ; Pap. Amer. Inst. Aeronaut Astronaut 79-1375 (1979)
- 4) Sun Oil Company ; USP. 4,131,514 (1978.12.26)
- 5) 高橋武彦著 ; [燃料電池] 共立出版 (1984) pp113~123
- 6) N. Miura, Y. Ozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama ; Chem. Lett 1275 (1980)
- 7) H. Iwahara, T. Esara, H. Uchida, N. Maeda ; Solid State Ionics 3/4 359 (1981)
- 8) H. Iwahara, H. Uchida ; Proc. Intern. Meet. Chemical Sensors 1983 Fukuoka p.227
- 9) 田中伸一郎, 内田裕之, 岩原弘育 ; 第24回電池討論会講演要旨集 p.138 (1983)
- 10) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida "Research on Energy Conversion and Storage Through Chemical Processes" Report of Special Project Research under Grant in Aid of Scientific Research of the Ministry of Education Science and Culture Japan, SPEY 13, January 1985 p.257
- 11) 帝人 ; 特開昭56-92103
- 12) 寺岡靖剛, 古川祥一, 山添昇, 清水哲郎; 1984年電気化学秋季大会講演要旨集 p.227
- 13) 江坂享男, 萬ヶ原徹, 岩原弘育 ; 電気化学協会第50回大会講演要旨集 p.211 (1985)
- 14) B. Cale's, J. F. Baumard ; J. Electrochem. Soc 131 2407 (1984)