

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656391

研究課題名(和文)無機水酸化物イオン伝導体を用いた酸素分離

研究課題名(英文)Oxygen separation using hydroxide ion conductive inorganic materials

研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA, Kiyoharu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90244657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水酸化物イオン伝導体を用いた新規な電気化学的酸素分離方法を提案した。本研究では、炭酸イオンが挿入されたNi-Fe系層状複水酸化物(LDH)を水酸化物イオン伝導体膜として用い、その両面にカーボンに担持された白金を触媒として電極を作製することにより、空気中の酸素から純酸素のみを取り出す酸素分離セルを構築した。50℃、相対湿度70%において、酸素発生量は外部電源の電流値に比例したことから、Ni-Fe系LDHを電解質に用いて電気化学的酸素分離が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A novel electrochemical oxygen separation process using a hydroxide ion conductor as an electrolyte has been proposed. In this study, we used Ni-Fe layered double hydroxide (LDH) intercalated with carbonate anion as a hydroxide ion conductive material. The electrodes using Pt/C as a catalyst were prepared, and a membrane reactor for oxygen separation using Ni-Fe LDH as an electrolyte was fabricated. The electrochemical oxygen product flow was confirmed to be proportional to the external current density at 50 degree C under 70% of relative humidity, indicating that electrochemical oxygen separation using Ni-Fe LDH as hydroxide ion conductive material was functioned.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：水酸化物イオン伝導体 酸素分離 層状複水酸化物

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量削減のため、エネルギー利用効率の向上は重要な課題である。様々な燃焼システムにおいて、高濃度酸素や純酸素を利用すると効率が飛躍的に向上する。さらに、純酸素燃焼では排出ガスからの二酸化炭素の除去が容易であるといった特徴も有する。したがって、効率の高い酸素分離膜の開発は必須である。

一方、電子伝導性と酸化物イオン伝導性の両方を示すいわゆる混合伝導体は、固体酸化物燃料電池の電極へ応用されているが、それ以外に、これらを用いた酸素分離についての検討が行われている。混合伝導体を用いた空気からの酸素分離の特徴は、極めて高い純度の酸素を一段で分離できるところにある。しかし、十分な酸化物イオン伝導性が発現するのが 800 以上であることから、その動作温度が非常に高温になるという問題点があり、その低温化が望まれている。

研究代表者らは最近、Mg-Al 系の層状複水酸化物 (LDH) が、固体でありながら水酸化物イオン伝導性を示すことを世界に先駆けて明らかにした。さらに、Mg-Al 系 LDH を電解質として用いた燃料電池も動作することを確認している。燃料電池の電解質として用いる場合には、電子伝導性は極めて低いことが必要であるが、LDH は、様々な 2 価と 3 価の金属の組み合わせで合成できることから、遷移金属を用いた様々な LDH を合成することによって、電子伝導性と水酸化物イオン性の両方を示す、電子・水酸化物イオン混合伝導体を新たに合成できる可能性がある。

電子・水酸化物イオン混合伝導体を新たに創成することができれば、低温動作可能な、新たな酸素分離膜を構築できるのではないかと考えられる。また、十分な電子伝導性が得られない場合には、第一段階として、外部電源を用いることにより、水酸化物イオン伝導体を用いた電気化学的な酸素分離も可能となることが期待できる。つまり、外部電源を用いて空気中の酸素を片側の電極上で電気化学反応により OH^- イオンを生成させ、水酸化物イオン伝導体を挟んだ反対側の電極で OH^- イオンから酸素を生成させることにより、酸素分離が達成される。しかしながら、これまでは水酸化物イオン伝導性固体そのものの研究例が少ないために、電気化学的酸素分離についてもこれまでに報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、水酸化物イオン伝導体固体材料を用いた新規な酸素分離膜を実現するための第一段階として、水酸化物イオン伝導性固体材料である LDH を電解質として用いた電気化学的な酸素分離が可能であることを実証することを主な目的とする。これを達成するために、電子伝導性と水酸化物イオン伝導性の両方を示す材料の探索すること、この

系に適した酸素還元および酸素発生用触媒を明らかにすること、触媒層における水酸化物イオン伝導性材料の混合効果を解明することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) LDH の合成と電極評価

それぞれの金属の硝酸塩を出発原料として、共沈法により、様々な金属の組み合わせの層状複水酸化物 (LDH) を合成した。得られた粉末をペレット成形した試料に対して、交流インピーダンス法により導電率、直流印加により電子伝導性の評価を行った。

また、Pt/C、 MnO_2 などの触媒とこれらの LDH からなる触媒層を構成し、1M KOH を電解液としたハーフセルを用い、リニアスイープボルタンメトリー法により、酸素還元電流、酸素発生電流の測定を行った。

(2) 電気化学的酸素分離

水酸化物イオン伝導体固体材料を用いた新規な酸素分離膜を実現するための第一段階として、水酸化物イオン伝導性固体材料である LDH を電解質として用いた電気化学的な酸素分離を試みた。そのセル構成を図 1 に示す。

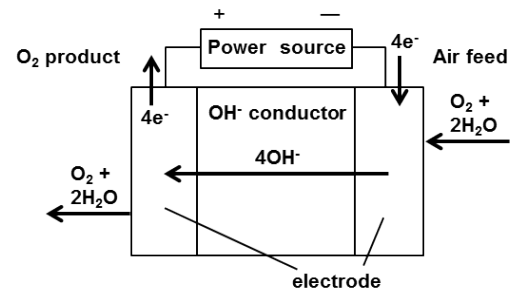


図 1 水酸化イオン伝導体を用いた電気化学的酸素分離用セルの構成

今回構築した酸素分離セルは、水酸化物イオン伝導性の LDH のペレットと酸素還元電極、酸素発生電極、外部電源から構成される。空気側の酸素還元電極では、空気中の酸素と水分と電子の反応により、 OH^- イオンが生成する。反対側の酸素発生電極上では、 OH^- イオンから酸素と水、電子が生成する。水と酸素は容易に分離が可能であるので、水を取り除けば空気中から酸素のみが取り出せることになる。

今回の実験では、50% 相対湿度 70% の空気を 300mL/min で空気極側に流し、外部電源より 5 ~ 30 mA cm^{-2} の定電流を流した。この際に酸素発生側では Ar を流し、Ar 中に含まれる発生した酸素の濃度を、ガスクロマトグラフィにより決定した。

4. 研究成果

表 1 に今回検討した LDH を中で代表的な系の導電率と電子伝導度を示す。導電率は作製したペレットの充填率や粒径などに言え強を受けることが分かっている。また、ここ

に示した導電率には、イオン伝導度と電子伝導度の両方を含む。いずれの LDH も 10^{-3} S cm^{-1} オーダーの高い導電率を示すことがわかった。また、この 3 つの中では、Ni-Fe 系が最も電子伝導度が高いことが分かった。しかしながら、導電率に占める電子伝導度の割合は小さく、ほとんどがイオン伝導による電気伝導であることがわかった。

表1 様々なLDHの全電気伝導度および電子伝導度

	導電率 30% R.H.80% (S cm^{-1})	電子伝導度 (S cm^{-1})
Mg-Al CO_3^{2-} LDH	1.3×10^{-3}	2.0×10^{-7}
Ni-Al CO_3^{2-} LDH	5.0×10^{-3}	6.0×10^{-6}
Ni-Fe CO_3^{2-} LDH	1.5×10^{-3}	7.0×10^{-5}

次に、Pt/C を触媒、Ni-Fe 系 LDH を電極内の水酸化物イオン伝導パスとして用いた電極層を構築し、1M KOH を電解液に用いたハーフセルにより、酸素還元電流および酸素発生電流を測定した。その結果を図 2 に示す。LDH を加えない場合に比べ、電極内の水酸化物イオン伝導パスとして Ni-Fe 系 LDH を添加した場合に、大きな酸素還元電流、酸素発生電流が流れることがわかる。また、Mg-Al 系 LDH や Ni-Al 系 LDH に比べ、Ni-Fe 系 LDH を混合したときに、もっとも大きな酸素還元電流、酸素発生電流が流れることを確認した。これより、電子伝導性が比較的高い Ni-Fe 系 LDH が、電極層内で有効なイオン伝導と電子のパスを構築していることが確認できた。

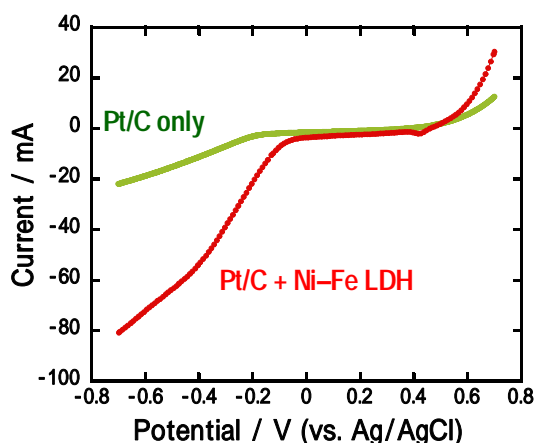


図2 Pt/C を触媒とする電極層内に Ni-Fe 系 LDH を添加した場合と添加しない場合の酸素還元反応および酸素発生反応活性。

Ni-Fe 系 LDH を電解質層に、Pt/C および Ni-Fe 系 LDH をそれぞれの電極に用いたセルを構築し、50% 相対湿度 70% 下において、電気化学的な酸素分離の評価を行った。外部からの電流は 5 - 30 mA cm^{-2} とした。図 3 に電流を増加させた場合の酸素発生量を示す。この図において、酸素発生側で窒素の濃度を測定することにより、測定系内における空気の

漏れによる酸素濃度を除去している。電流値の増加により酸素濃度の上昇が確認でき、30 mA cm^{-2} の電流において、 3.2×10^{-6} $\text{mol min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ の酸素発生を確認した。これにより、水酸化物イオン伝導体を用いた電気化学的な酸素分離が可能であることを世界で初めて示した。

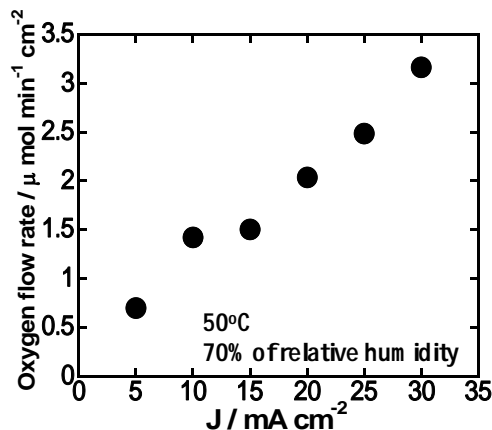


図3 酸素発生量の電流密度依存性

酸素分離の効率を大きくするために、また、Pt 以外の触媒を用いることを目的として、酸素還元反応および酸素発生反応用触媒の検討、触媒層におけるイオン伝導パスを形成するために水酸化物イオン伝導体の探索を行った。

図 4 には、 $\alpha\text{-MnO}_2$ を触媒に用い、Ni-Fe 系 LDH を電極内のイオン伝導のパスとして混合した場合の酸素還元、酸素発生電流を示している。 $\alpha\text{-MnO}_2$ を触媒に用いたこの系の場合、比較的大きな酸素還元電流、酸素発生電流が流れることがわかった。LDH の混合は特に酸素還元電流に効果的であることがわかった。また、Ni-Fe 系 LDH の Ni の一部を Mn に置換した Ni-Mn-Fe 系 LDH は、Ni-Fe 系よりも導電率が高くなり、また、触媒層に添加した場合、大きな酸素還元電流が流れることがわかった。

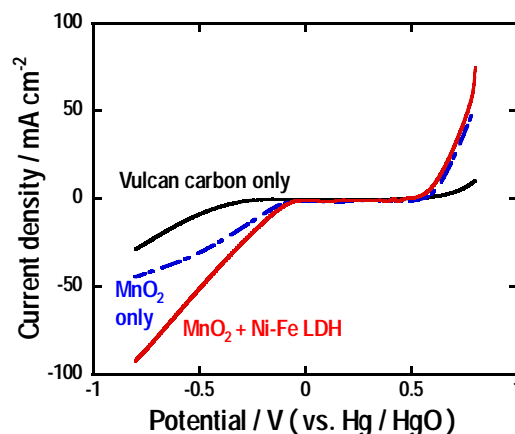


図4 $\alpha\text{-MnO}_2$ を触媒に用い、Ni-Fe 系 LDH を電極内のイオン伝導のパスとして混合した場合の酸素還元、酸素発生電流。

本研究では、水酸化物イオン伝導性固体を用いた場合、加湿下において、電気化学的に酸素が分離可能であることを確認した。今後、ペレットの緻密化などによる測定系内の空気の漏れの低減、イオン伝導度の向上、電極反応の効率化による酸素発生量の増加が大きな課題であると考えられる。これらの課題を解決することができれば、最終的には外部電源を用いない酸素分離膜の構築が実現することが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

Y. Arishige, D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electrochemical oxygen separation using hydroxide ion conductive layered double hydroxides, Solid State Ionics, 査読有、印刷中 (2014)、DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.009.

〔学会発表〕(計 4件)

忠永清治、久保田高志、樋口幹雄、Ni-Mn-Fe系層状複水酸化物のイオン導電性評価、2014年電気化学会第81回大会、2014年3月29～31日、関西大学(吹田市)。

有重祐司、窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、水酸化物イオン伝導性層状複水酸化物を固体電解質として用いた電気化学的な酸素分離、第9回固体イオニクスセミナー、2013年9月8～10日、木曾屋(下呂市)。

Y. Arishige, D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electrochemical oxygen separation using hydroxide ion conductive layered double hydroxides, 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013年6月2～7日、京都国際会議場(京都市)。

忠永清治、有重祐司、林晃敏、辰巳砂昌弘、水酸化物イオン伝導性層状複水酸化物を固体電解質として用いた電気化学的な酸素分離、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22～25日、立命館大学(草津市)。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/inorgsyn/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA, Kiyoharu)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90244657