

概要

希薄な二酸化炭素ガスを熔融塩やイオン液体を電解質として用いた電気化学システムを用いて濃縮する装置を開発した。実際に作ってみると、漏れのない接合を作製するには電解質と支持体の濡れ性が問題になることが分かった。特に、 Si_3N_4 と炭酸熔融塩の濡れ性が極めて悪く（接触角 150° 以上）、炭酸熔融塩型燃料電池の耐食保護膜として使えることを見出した。最終的には濡れの良い支持体を用いることで炭酸ガスを濃縮する電気化学システムの作製に成功した。

1. はじめに

二酸化炭素(CO_2)ガス発生量の削減は、地球温暖化を防ぐために必要であり、究極の対策は、煙突から出る CO_2 ガスを濃縮・回収するためのポンプを各発生源に取り付け、回収後にまとめて還元して燃料や化学原料に変えることである。このような技術は、太陽光発電によって得られる電力などのエネルギーを消費するが、炭素排出量取引の点で近未来においても経済的なメリットが生じる可能性がある。本研究では、炭酸熔融塩およびイオン液体を用いて CO_2 濃縮システムを構築することを目標とした。また、 CO_2 を電気化学的に還元できるかどうか実験的に試みた。

本研究で実現しようとしている、濃度勾配に逆らって二酸化炭素分子を輸送する隔壁は、エントロピーに逆らう「マックスウェルの悪魔」である。近い将来、排出権取引の観点から必ず重要となる、排気からの二酸化炭素の濃縮回収を行うには、いかにこの作用を効率的に行うことができるかが鍵になる。燃料電池と同様、最高の効率を得るには吸着・脱着などの熱機関に関わる原理を用いるのではなく、電気化学的過程を用いることが必要であり、本申請で提案する電気化学的能動輸送が有力な解決策である。しかし、二酸化炭素は電気化学的な酸化還元を起こさせるのが難しいために、これまで二酸化炭素の電気化学的ポンプの研究例はきわめて少なく[1,2]、電解質、電極その他の構成材料に関する研究はない。我々は酸素の電荷授受と二酸化炭素の輸送が同時に起こる熔融炭酸塩型燃料電池に着目し、ポンプ作用に特化した構造を試作した(Fig. 1)。このような装置は非常にコンパクトに製作することができ、既存の煙突などの排気箇所に取り付けて用いることが容易に行えるはずである。

2. 実験

A. 電極と電解質

まず、炭酸熔融塩型燃料電池として確立されている炭酸熔融塩を電解質として用いた。溶

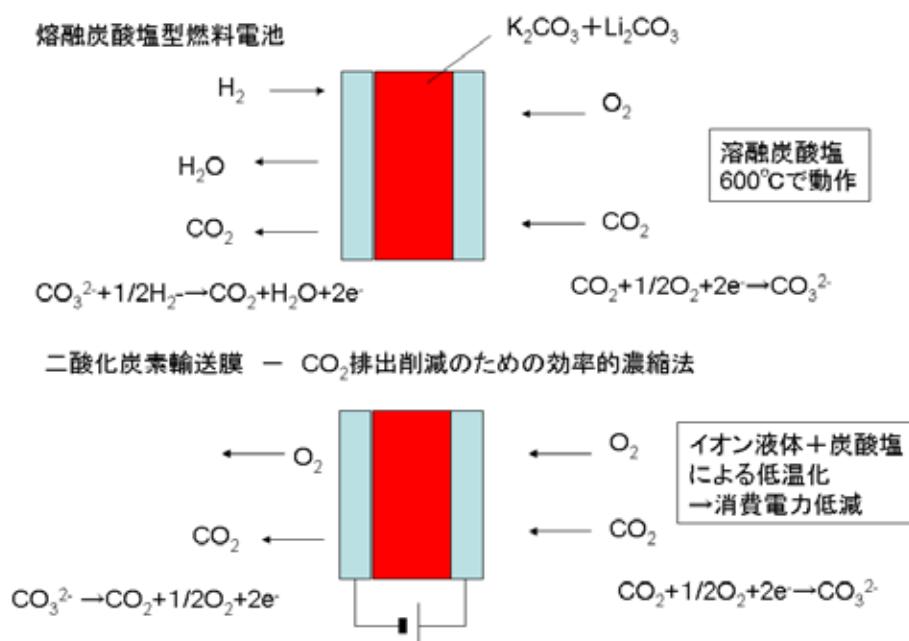


Fig.1 熔融炭酸塩型燃料電池と本研究で製作した二酸化炭素輸送膜

融塩としては、できるだけ低融点で溶ける炭酸塩として NaCO_3 : $\text{LiCO}_3 = 48: 52$ (mol 比、共晶点 514°C) を用いた。電極は多孔質 Ni を用いた。Fig.2 の走査電子顕微鏡(SEM)写真のように、熔融塩を含浸させることができた。

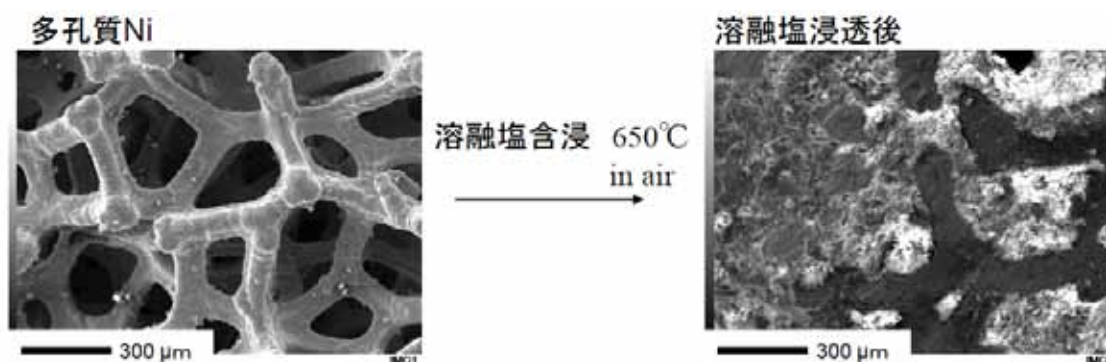


Fig.2 多孔質 Ni 電極への溶融塩含浸

B. 電解質支持体

電解質支持体として、腐食性の高い炭酸溶融塩に耐える多孔質のセラミックスが必要である。腐食性についてはほとんどわかっていないため、候補として、 Si_3N_4 と Al_2O_3 系セラミックスを用いて実験を行った。 Si_3N_4 には高強度（高靱性）と高い耐熱衝撃性という特徴があり、 Al_2O_3 系セラミックスには高強度と優れた耐腐食性があることが一般的に知られている。

Si_3N_4 多孔質は我々が合成した。 Si_3N_4 粉末とカーボンファイバーと焼結助剤として Al_2O_3

および Y_2O_3 を混合し、ボールミル混合（エタノール中 1 日）、その後 1850°C 、 24MPa で窒素中ホットプレス焼結した。 Al_2O_3 系多孔質は、市販品を用いた。SEM 像および X 線回折(XRD)の結果を Fig.3 に示す。

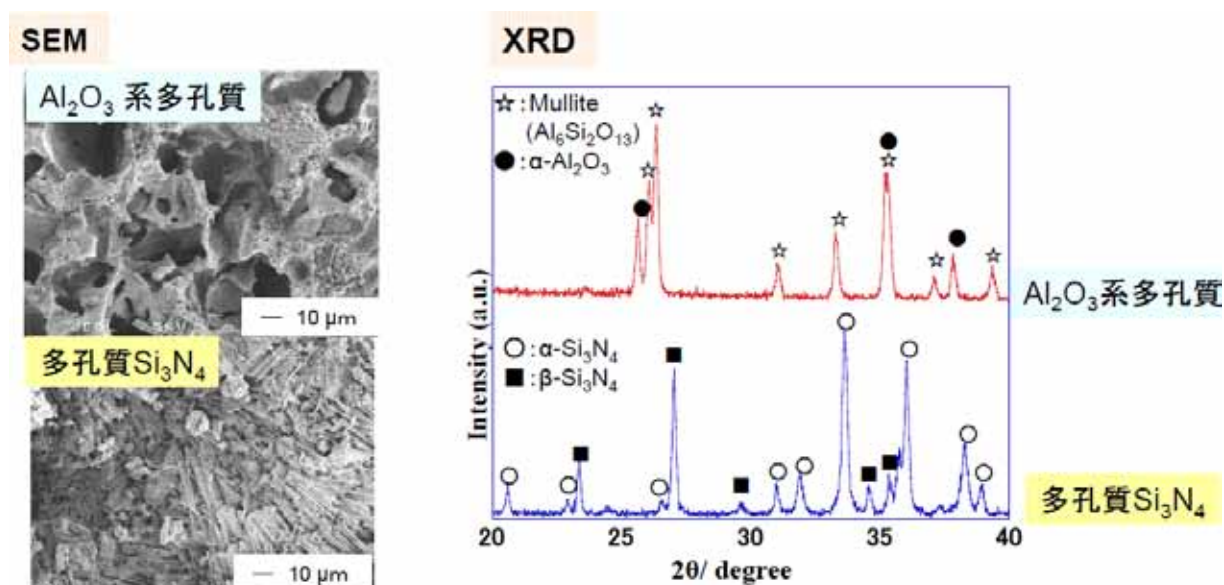


Fig. 3 電解質支持体多孔質セラミックスの評価

C. 電気化学セルの構築

Fig.4 に示すような電気化学セルを構築した。多孔質セラミックスと多孔質ニッケルを別々に炭酸溶融塩含浸処理を行い、貼り合わせてからガスシール性の高いアルミナ接着剤で一体化させた（図左）。それをアルミナチューブにアルミナ接着剤で接着し、さらに外側を太いアルミナチューブで覆った。全体を電気炉に入れた。外側の管（カソード側）に Ar , CO_2 , O_2 の混合気体を一定流量で流した。内側の管には He ガスを一定流量で流入させ、あふれ出る気体をガスクロマトグラフィ(GC)で分析した。

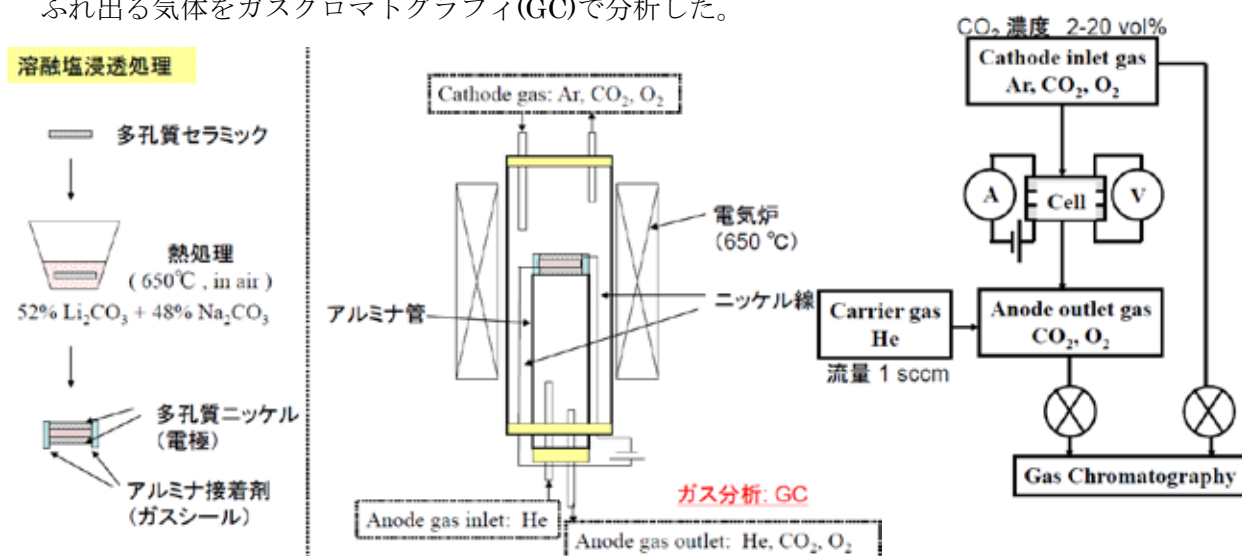


Fig.4 電気化学セル

D. イオン液体を用いた実験、および CO_2 の電気化学的還元を試み

炭酸溶融塩を用いると、 650°C 程度で動作させる必要があり、エネルギー効率を低下させる原因になる。そこで、常温で液体であるイオン液体に炭酸塩を溶かし、同様の実験を行った。炭酸塩としては、炭酸銀(Ag_2CO_3)を用い、イオン液体としては塩化イミダゾリウム系を用いた。目的は、 AgCl を沈殿させて除くことにより CO_3^{2-} を陰イオンとするイオン液体を作ることである。しかし、イオン液体に炭酸銀を混合すると銀塩の沈殿に伴って CO_2 の発生が起これ、イオン交換したイオン液体を作ることにはできなかった。そのほか様々な試みを行ったが、明確に肯定的な結果を得るには至っていない。今後とも実験を続けてイオン液体を用いた常温系を動作させたい。

3. 結果

A. Si_3N_4 と溶融炭酸塩の濡れ性の低さの発見

Si_3N_4 を電解質支持体に用いた時の GC 分析結果を Fig.5 に示す。カソードガス ($\text{Ar}, \text{O}_2, \text{CO}_2$ の混合ガス) がアノード側に漏れていることが分かる。一方、 Al_2O_3 系支持体では漏れはない。このような漏れがあると目的とする CO_2 ガスの濃縮が行えないので、 Si_3N_4 支持体の漏れの原因を調べた。

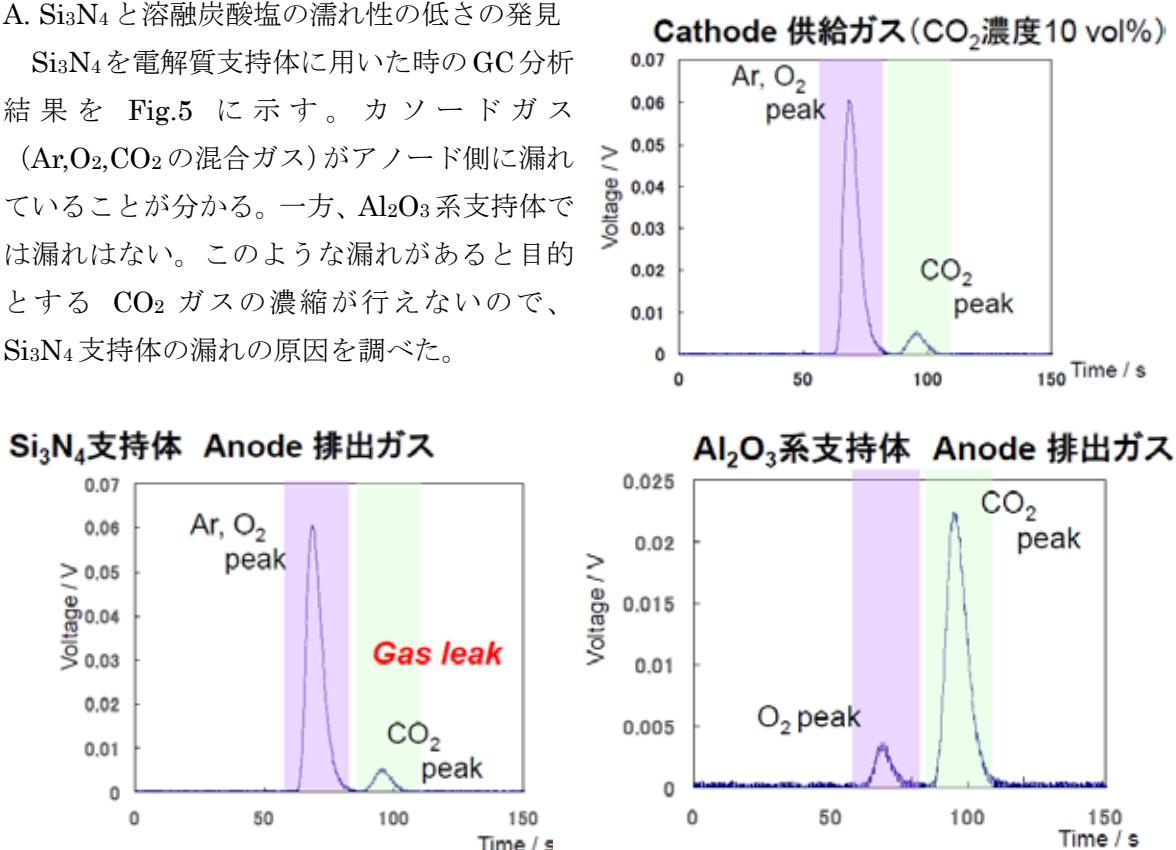


Fig.5 ガスクロマトグラフィ分析結果

Si_3N_4 セラミックスの表面を鏡面研磨し、同じ炭酸塩の粉末を載せて加熱・溶融させた。Fig.6(a)にみられるように、炭酸塩の融体は球状になり、接触角を測定すると 150° 以上になった。濡れが悪いため、多孔質 Si_3N_4 の微細孔に溶融塩が入らず、ガスリークが発生したものである。一方、Fig.6(b)に示す Al_2O_3 に対する濡れ性を見ると、接触角はほぼ 0° であり、完全に濡れていることがわかる。多孔質 Al_2O_3 に対しても溶融炭酸塩が密着し、ガ

スリークがないものができたと考えられる。

この結果は、本研究の本来の目的からするとネガティブなものであるが、腐食性の高い炭酸溶融塩を用いて電気化学システムを作製する際に耐食コーティングとして Si_3N_4 コー長法 (CVD) によって Si_3N_4 膜を作製して燃料電池材料として重要な炭酸溶融塩、リン酸溶融塩に対する接触角や耐食性を測定する実験を行っている。

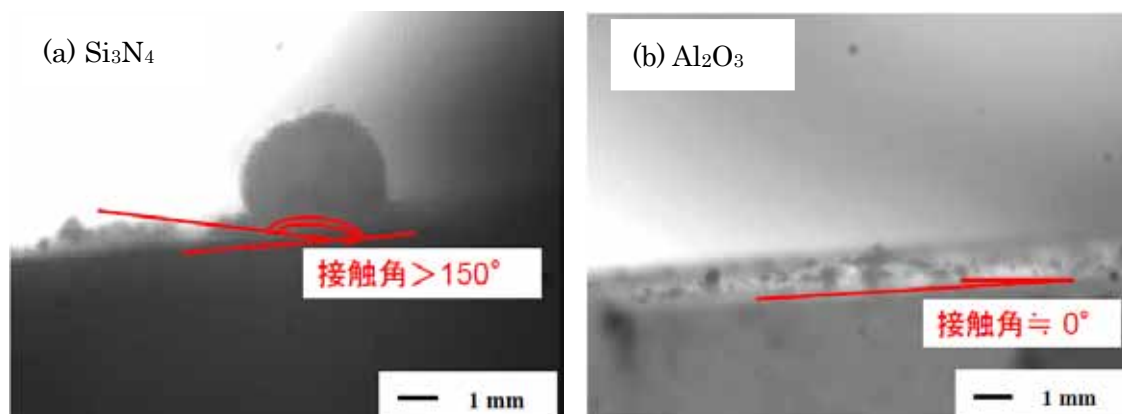
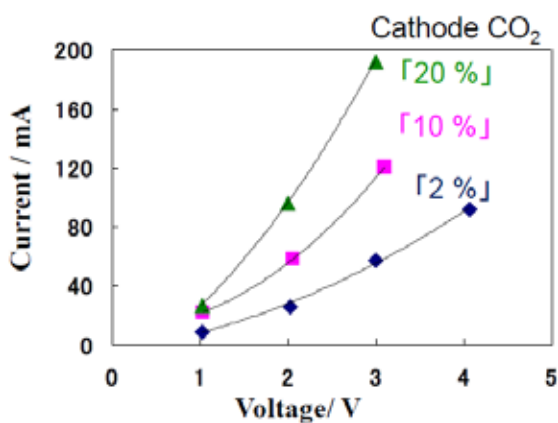


Fig.6 セラミックに対する炭酸溶融塩の濡れ性の評価

B. Al_2O_3 系多孔質セラミックスを支持体に用いた電気化学 CO_2 濃縮システムの構築

上述の結果から、 Al_2O_3 系多孔質セラミックスを支持体として用いることでガスリークのない電気化学システムを構築できることが示唆される。実際に動作させた結果を Fig. 7 に示す。

電流-電圧曲線



電流- CO_2 含有量

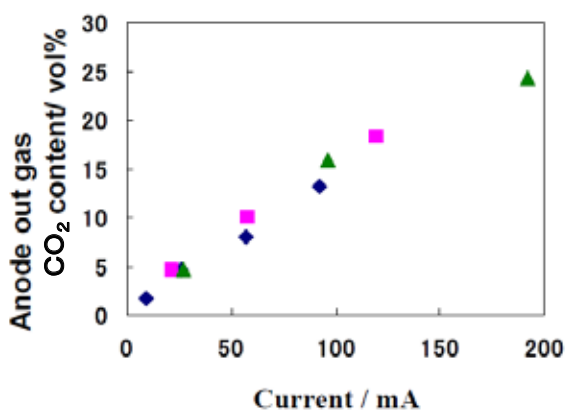


Fig.7 CO_2 輸送膜の性能

左図の電流電圧曲線は、カソード側に供給する CO_2 濃度が高いほど、同じ電圧に対する電流値が大きくなることを示している。これは、 CO_2 由来の CO_3^{2-} が電流を運んでいることを示唆している。また、右図に示す、アノード側排出ガスに含まれる CO_2 濃度は、カソー

ド側の供給ガスに含まれる CO₂ 濃度によらず、セルに供給した電流量に比例している。この結果は、CO₂を電気化学的に濃縮するという当初の目的が実現されたことを示している。

4. まとめと今後の展望

現在でも二酸化炭素ガス濃縮回収装置は活発に研究されているが、化学的な吸着・脱着を利用するものがほとんどで、熱的・力学的な仕事を伴うためエネルギー効率が低い問題点がある。本研究では、イオン液体をはじめとする熔融塩を用いて電気化学的な装置を製作し、これまで非効率であった二酸化炭素を濃縮するポンプを小型・高効率化するとともに、電極触媒を探索して二酸化炭素を電気化学的に還元して有機化合物に戻す試みを行った。熔融炭酸塩を用いたシステムの動作確認に成功した。副産物として、Si₃N₄と熔融炭酸塩の濡れ性が極めて悪い（接触角>150°）であることが分かった。後者の結果は、腐食性の高い熔融塩を用いる電気化学システムの耐食コーティングとして Si₃N₄を用いることができることを示唆している。

今後の課題としては、動作温度をできるだけ下げることのできる電解質を探索することである。常温熔融塩であるイオン液体の陰イオンを炭酸イオンにする試みはうまくいっていないため、炭酸塩をイオン液体に溶かすことのできる物質の組み合わせを探索する。また、動作温度が低くなると $\text{CO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ の反応が起こりにくくなることが予想される。電極触媒物質の探索も重要である。助成期間は終了したが、貴重な手掛かりを得ることができたので、本研究は引き続き進める計画である。

本研究は、JFE21 世紀財団の技術研究助成によるものである。1年間のまとまった助成をいただくことで、電気化学的 CO₂ ポンプというアイデアを形にすることができ、さまざまな研究の手掛かりをつかむことができたことに深く感謝する次第である。

参考文献

1. H. Kasai, et al. DENKI KAGAKU No. 6 (1998) 635-640
2. K. Sugiura, et al. J. Power Sources 118 (2003) 218-227
3. "Change in the surface terrace and step structure after electrochemical reduction of graphite", S. Kubota, T. Yonezawa, T. Nagahama and T. Shimada, Chem. Lett., in press.
4. "Low wettability between Si₃N₄ with various molten salts - possible protective coating for fuel cells", Y. Matsuda, Y. Yonezawa, H. Kiyono, T. Shimada, in preparation.