

酸素ポンプによる気体中の
不純物酸素除去について

脇 原 将 孝*

(昭和57年12月24日受理)

Oxygen Pump with Silver Electrodes for Use in Laboratory

Masataka Wakihara*

Oxygen pump using a calcia stabilized zirconia solid electrolyte with silver electrodes has been made to pump out the impurity oxygen in commercial nitrogen gas. The ability as oxygen pump has been investigated by changing the applied voltage. The oxygen in the gas has been pumped out down to 10^{-13} atm at temperatures above 800°C when the applied voltage to the pump was fixed at 1.0 V. From the experimental result, it is found that the oxygen pump in the present study is quite satisfactory for a long term use.

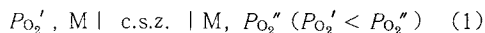
固体-気体反応あるいは不活性気体中で固相-固相反応を行うような研究を進めるとき、気体中の不純物酸素を除去しなければならないことがしばしばある。時により銅、鉄、チタン、タンタルなどの酸素ゲッターを用いてこれを除去する場合もあるが、長時間にわたる反応では必ずしも有効でないことがある。

この報文では、市販の固体電解質に従来多用されてきた白金電極に変えて、それより安価な銀電極を用いた実験室で比較的簡単に作成できる酸素ポンプにより不純物酸素を除去する方法について、測定データをもとに以下に詳述する。

酸化物の平衡酸素圧の決定や酸素センサーなどに広く使用されているカルシア安定化ジルコニア固体電解質(c.s.z.)の原理や利用法については、すでに多くの報告¹⁻⁹⁾がある。酸素を反応系外に出したり、系内にとり入れたりする、いわゆる酸素ポンプとしてこのc.s.z.を利用する考え方がYuanとKröger¹⁰⁾により報告されて以来、分極特性¹¹⁾などの研究がなされた。Rappら¹²⁾や武津、臼杵、幸塚¹³⁾はこれを Ar-O_2 あるいは CO_2/CO 、 CO_2/O_2 混合気体中に設定し、系内の酸素分圧を制御する研究成果を報告している。

c.s.z.の性質についてごく簡単にふれると、たとえば

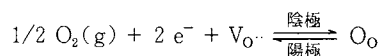
ZrO_2 に CaO を10モル%程度固溶させた安定化ジルコニアは 2000°C 以上の高温まで蛍石構造を保ち、約 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 以上では酸素イオン空孔を媒介として酸素イオン輸率がほぼ1に近い高酸素イオン伝導性を示す。この電解質を用いて次のようなガルvani電池



を構成すると、 P_{O_2}' および P_{O_2}'' はそれぞれ陰極および陽極となる。Mとしては白金が多用される。ネルンスト式

$$E = (RT/4F) \ln (P_{\text{O}_2}''/P_{\text{O}_2}') \quad (2)$$

の関係により、両極間に酸素濃度差による起電力が発生する。但し R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数。したがって平衡酸素圧の測定や酸素センサーの原理は P_{O_2}' あるいは P_{O_2}'' のどちらかを既知の酸素圧として E を実測することにより未知の酸素圧を知ることである。酸素ポンプの原理は(1)の電池に外部から直流電圧を印加して(2)の P_{O_2}' と P_{O_2}'' の酸素圧差を作ることである。このとき



の反応により酸素は固体電解質内の酸素空孔を介し、陰極から陽極へ運ばれることになる。それ故酸素ポンプの性能は酸素あるいは酸素空孔の電解質中での移動能力により決まるため、電解質のイオン伝導に対する抵抗が小さいこと、電解質の厚さを薄くすること、電極面積を広くすることなどに注意する必要がある。

Fig. 1に本研究で用いた酸素ポンプの性能試験装置の

* 東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山2-12-1
〒152

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of
Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

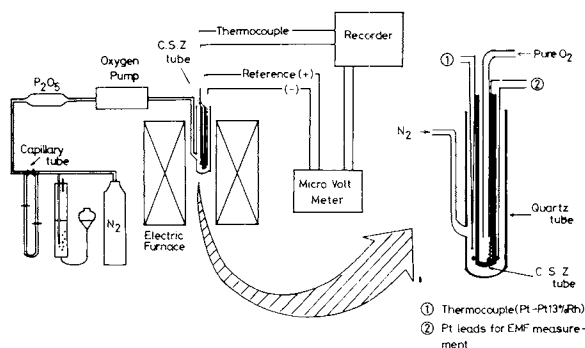


Fig. 1. All the system of oxygen pump and related apparatuses is shown schematically. Calcia stabilized zirconia (c.s.z.) for measurement of the emf is shown extended in scale.

模式的配置図を示す。気体は市販の窒素ボンベ中の窒素（普通には $10^{-4} \sim 10^{-6}$ atm 程度の不純物酸素を含む）をそのまま使用した。キャピラリーで流量調整された窒素を五酸化リン上を通過させ不純物の水を除去した後酸素ポンプへ導入した。さらに酸素ポンプを通過した気体を、温度を 840℃ に保ったもう一つの電気炉の酸素圧測定用 c.s.z. 保護管（外径 10 mm, 内径 7 mm, 日本化学陶業製）の外側に導いた。（拡大図（Fig. 1）参照）。保護管の内側には市販の高純度酸素を $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ で流した。高インピーダンス（35 MΩ 以上）マイクロボルトメーターと記録計を用いて、c.s.z. 管の内側と外側の酸素濃度差による起電力（(2) 式）を測定することにより、酸素ポンプ通過後の窒素中の不純物酸素濃度を決定した。Fig. 2 に使用した酸素ポンプの模式図を示す。電気炉の長さは約 20 cm で、中心から両側に 5 cm 離れたところの温度は中心より約 30℃ 低かった。ポンプ用固体電解質は市販の c.s.z. 管（外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 300 mm, 日本化学陶業製）を用いた。電極の銀は内側は管全体に、外側は中心部分約 10 cm にわたり約 1～2 mm の厚みで付着させた。

電極の付着法は次のようであった。硝酸銀溶液に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加え、次の反応

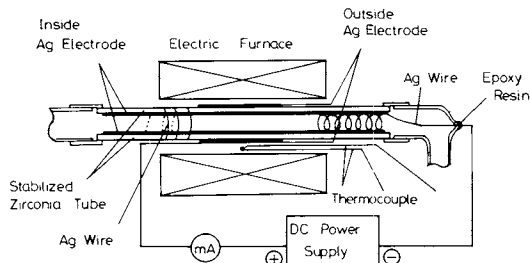
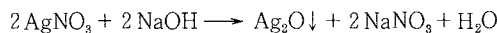
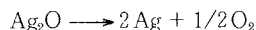


Fig. 2. Oxygen pump using c.s.z. with silver electrodes.

によりかっ色の酸化銀を沈殿させ、吸引ろ過する。このとき沈殿中にアルカリが残らないようによく洗浄する。沈殿は乾燥後乳ばちで約 300 メッシュ程度の細かい粉末とする。これをアセトンに分散し、この濃厚分散液を c.s.z. 管の内側には直接流し込み、外側はハケで直接表面に塗る。これを電気炉中で約 500℃ まで徐々に加熱し、約 12 時間放置して、次のような分解反応



を行わせ、c.s.z. 管の表面上に白色の銀電極を生成させる。一回の加熱放冷で成功しないときは、塗布、加熱、放冷をくり返す。Fig. 3 に本実験での銀電極の電顕写真を示す。多孔性ではあるが銀粒子は連続している。内側電極からは約 5 cm にわ

たり、うず巻状した銀線あるいは白金線を、また外側電極の端からも銀線あるいは白金線をそれぞれリード線として直流定電圧発生装置へ c.s.z. 管の外側を正極、内側を負極として接続する（Fig. 2）。気体流速は $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、および $3 \text{ cm}^3/\text{s}$ に設定した。これらについての c.s.z. 管内での線速度はそれぞれ約 10 cm/s 、および 15 cm/s であった。酸素ポンプの中心温度が 663, 797℃ および 845℃ での印加電圧に対して測定された起電力の関係を Fig. 4 (a), (b) および Fig. 5 に示す。663℃ では印加電圧が零では起電力は 225 mV（Fig. 4 (a)）、このとき -202 mA の逆電流が生じた。また 797 および 845℃ での印加電圧 0 V（短絡）での起電力はそれぞれ 230 mV（Fig. 4 (b)）および 240 mV（Fig. 5）を示し、両温度とも同じ -5.05 mA の逆電流が生じた。これは c.s.z. 管の外側から内側へ酸素が入り込んでいることに相当する。酸素イオンの輸率を 1 とすれば 797℃ 以上では 1 秒当りほぼ 10^{-8} モル程度の酸素が混入することになるため、酸素ポンプを作動しないときは電気炉を止めるかあるいは電流が 0 mA

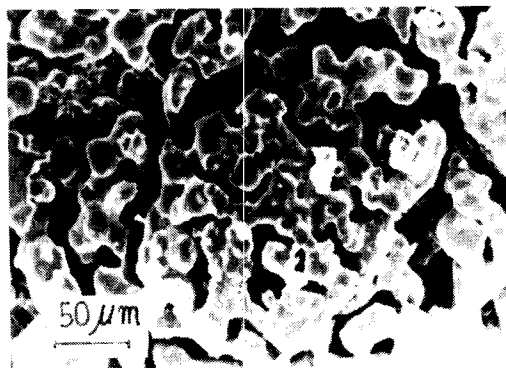


Fig. 3. Photograph of silver electrode on the surface of c.s.z. by electron microscope.

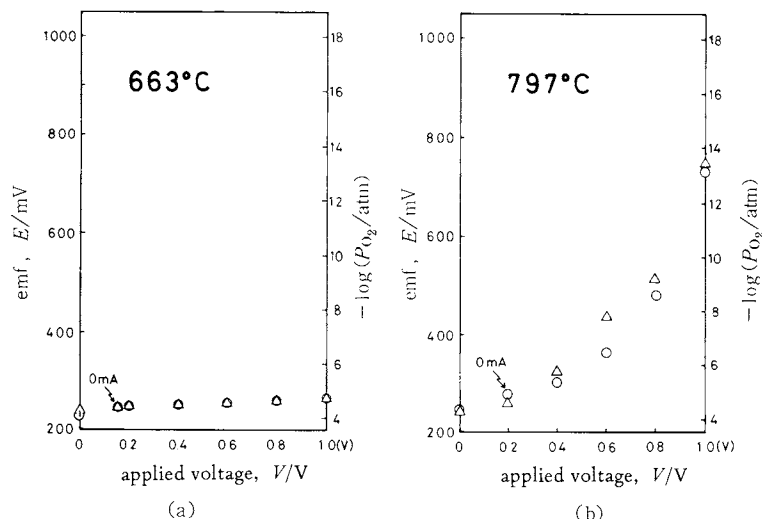


Fig. 4. Relationship between emf and applied voltage at temperatures 663°C (a) and 797°C (b). Symbols; triangle is 2 cm³/s, open-circle 3 cm³/s.

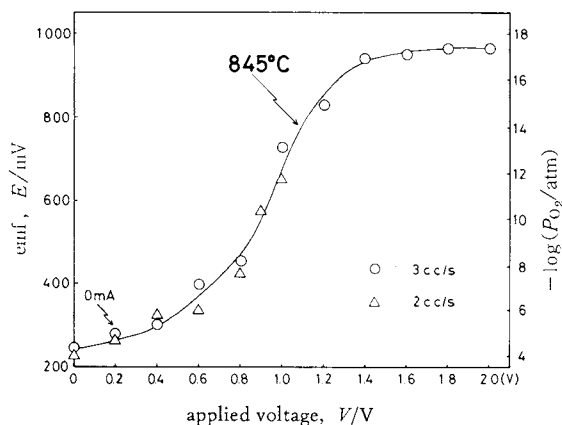


Fig. 5. Relationship between emf and applied voltage at 845°C.

になるまでの可逆電圧(平衡電圧)を加える必要がある(あるいは端子間を開放しても良いが、この場合電子電導に対応するごくわずかな酸素が混入する)。663°Cの場合約0.18 Vの印加電圧で電流値が零となるが、印加電圧を1.0 Vまで増加しても起電力はわずかしかな増加しなかった(Fig. 4 (a))。これは流速 2 cm³/s (△印)および 3 cm³/s (○印)とも同じ傾向を示した。このことは663°Cでは酸素ポンプとしてほとんど機能しないことになる。一方797°Cでは印加電圧0.203 Vで電流値が零となり、これが可逆電圧となる。0 mAでは流速 2 cm³/s および 3 cm³/sでの起電力は本来同じであるべきだが、実際の測定ではそれぞれ 234 mV および 240 mV となり、酸素分圧に換算すると $10^{-4.40}$ および $10^{-4.52}$ atm となった。また 845

°Cでは印加電圧が0.202 Vで電流値が0 mAとなり、起電力は245 mV (2 cm³/s) および 251 mV (3 cm³/s) となり、酸素分圧はそれぞれ $10^{-4.42}$ および $10^{-4.53}$ atm となった。両者の値が一致しない理由としては測定用 c.s.z. 表面での分極効果などが考えられる。いずれにしる本実験で使用した市販の窒素気体中の不純物酸素濃度は $10^{-4.5}$ atm 程度と見積られた。797 および 845°Cともに印加電圧が0→1.0 Vに増加するにつれ酸素分圧はほぼ同じように減少した。印加電圧1.0 Vでは両方の温度ともに酸素分圧は 10^{-13} atm 以下まで下り、酸素ポンプとして十分その性能を発揮していることがわかった。これ

までの経験から印加電圧を高くし過ぎると c.s.z. 管を破損することがわかっているの、845°Cのときだけ印加電圧をさらに1.0 Vから2.0 Vまで増加した(Fig. 5)。1.6 V付近から起電力はほぼ一定値(〜970 mV)になり、 $P_{O_2} = 10^{-17.5}$ atm まで減少した。測定中(約2時間)に c.s.z. 管は破損しなかったが、放冷後取り出す過程で管状に折れた。破損断面は金属光沢を示した。このことから本実験と同様なサイズの c.s.z. 管を酸素ポンプとして長期間安定して使用するためには、印加電圧-起電力曲線(Fig. 5)のほぼ変曲点付近にあたる〜1.0 V程度までの印加電圧で使用するのが適当であると考えられる。

以上の結果から銀電極を用いた c.s.z. 管による酸素ポンプは電極面積〜25 cm² (c.s.z. 管の外側表面)、印加電圧1.0 V程度で、 10^{-3} 〜 10^{-4} atm 以下の不純物酸素を含む気体から酸素を除去し、 $P_{O_2} \approx 10^{-13}$ atm 程度まで減少させるのに十分機能することがわかった。現在実験室では類似の三組の酸素ポンプが半年以上の長期にわたり破損することなく作動している。またこの装置はここに記した気体中の不純物酸素除去のみならず純酸素製造、 P_{O_2} 制御などへ応用できることも付記する。

おわりに本実験の一部は東京工業大学大学院修士課程化学工学専攻の学生のための化学工学特別実験(一単位)の一環として行った。修士課程一年鈴木貞勝君には測定などでお手伝い頂いたのここに謝意を表する。

文 献

- 1) H. Schmalzried, *Z. Electrochem.* **66**, 575 (1962).

- 2) R. C. Garvie, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 553 (1968).
- 3) 後藤和弘, G. セントピエール, 鉄と鋼 **49**, 1873 (1962).
- 4) T. Katsura and M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 561 (1967).
- 5) M. Wakihara and T. Katsura, *Met. Trans.* **1**, 363 (1970).
- 6) H. Endo, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Chem. Lett.* 905 (1974).
- 7) 岩瀬正則, 藤村侯夫, 盛 利貞, 日本金属学会誌 **39**, 952 (1975).
- 8) 齊藤安俊, 佐々木清裕, 丸山俊夫, 真空理工ジャーナル **10**(1), 2 (1981).
- 9) 水崎純一郎, 山内 繁, 笛木和雄, 電気化学 **50**, 7 (1982).
- 10) D. Yuan and F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 594 (1969).
- 11) H. Yanagida, R. J. Brook and F. A. Kröger, *ibid.* **117**, 593 (1970).
- 12) Y. K. Agrawal, D. W. Short, R. Gruenke, R. A. Rapp, *ibid.* **121**, 354 (1974).
- 13) 武津典彦, 臼杵 哲, 幸塚善作, 日本金属学会誌 **40**, 1263 (1976).