

廃プラスチックガス化ガス駆動固体酸化物形燃料電池の研究開発

中部大学工学部 波岡 知昭

1. はじめに

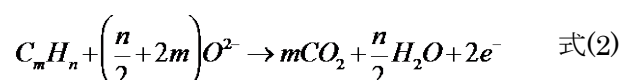
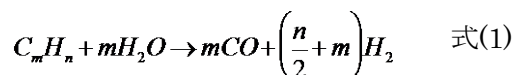
廃プラスチックのリサイクル率は2000年の46%から2014年の83%まで順調に上昇^[1]している。これは、技術開発のみならず、政策や社会基盤整備もリサイクル率上昇に大きく貢献したものと考えられる。しかし、それでも158万トンのプラスチックが単純焼却や埋め立て処分^[1]されている。この要因の一つに採算性の課題が考えられる。プラスチックはかさ密度が低く運搬には不適で、中小地方自治体や工場から「広く薄く」排出されるプラスチックを、大規模処理施設まで収集運搬することはコスト増の要因となる。つまり、更なるリサイクル率向上のためには、「広く薄く」排出されるプラスチックを排出元でリサイクルし、排出元で消費する手法が必要だと考えられる。我々の研究室では少量のプラスチックをオンサイトでリサイクルする手法として油化やガス化によるエネルギー回収が有効だと考えており、特に後者について検討を行っている。

廃プラスチック、特にポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンの3Pは外熱式ガス化・水蒸気改質をすることで水素濃度が70%に迫る水素リッチガスを製造することが可能^{[2][3]}である。このことから、ガス化ガスの利用方法として小規模でも高効率発電が可能で、かつ炭化水素や一酸化炭素も直接燃料として使用することが可能な固体酸化物形燃料電池による発電が理想的^[4]だと考えられる。ただし、ガス化ガス中には副生成物としてBTXやタール等の炭化水素が微量ながらも含有されており、それらの不純物が燃料電池の性能や寿命に及ぼす影響には不明な点が多い。

本報では、微量タールが燃料電池の電極劣化に及ぼす影響を紹介した上で、微量タールに耐性を持つ電極の研究開発事例を紹介する。

2. 理論と実際

固体酸化物形燃料電池には炭化水素の内部改質機能^[5]がある。内部改質機能とは、燃料電池の電極表面で炭化水素が以下の水蒸気改質反応(式(1))や電気化学酸化反応(式(2))によって水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気へと改質される機能のことを意味する。内部改質により生成した水素や一酸化炭素は燃料として使用することが可能で、このことから固体酸化物形燃料電池は一般に炭化水素燃料を直接利用することが可能とされている。このことから、燃料電池電極は、ガス化ガス中に含まれる微量のBTXやタールも燃料として利用可能であり、さらにBTXやタールに起因する劣化に対して耐性を持つことが期待できる。



そこで我々は、水素に微量のトルエンを添加した模擬ガス化ガスを用いて燃料電池のBTX耐性の評価を行った。しかし、実際には微量の添加であっても電極劣化が生じる^[4]ことがわかった。電極の劣化には大きく2種類ある。一つは炭素析出であり、Fig. 1のように電極触媒の金属ニッケル上に繊維状炭素が析出し、最終的には電極表面を覆うことで燃料ガスの拡散を阻害する不可逆的な劣化である。もう一つは、Metal-dusting corrosion と呼ばれる金属ニッケルの腐食^{[6][7]}である。Fig. 2に10時間の発電実験後のNi/ScSZサーメット燃料極表面の元素マッピング画像を示す。トルエ

ン添加のない場合(a)の電極表面と比べ、トルエン添加のある場合(b)は金属ニッケルを表す緑色の領域が減少し、金属ニッケルが選択的に消失したことがわかる。この金属ニッケルの消失現象は、電極表面から内部に向かって進行する^[6]。この劣化は、電極触媒の金属ニッケルにトルエン由来の炭素が侵入し、過飽和となった際に金属ニッケルが粉化し放出される **Metal-dusting corrosion** によるものと考えられる。我々の検討条件の範囲では、水素中のトルエン濃度が 10 g/Nm³ 以上で **Metal-dusting corrosion** の進行が確認され、50 g/Nm³ 以上で炭素の析出が観察された^[7]。

平衡論上、内部改質反応により炭素由来の劣化が抑制できる条件であっても、実際には劣化の進行が見られた。このような劣化が進行する要因としては、速度論的要因、つまりトルエンの熱分解速度及び炭素腐食速度がトルエンの内部改質反応速度に比べ迅速で、未改質のまま残ったトルエンが炭素析出や腐食の要因となった^[4]ものと考えられる。

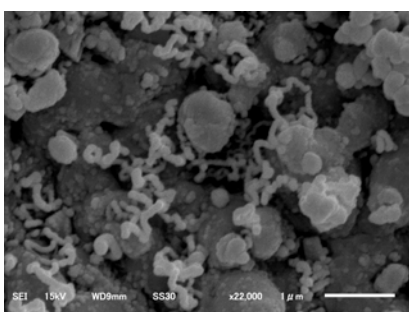


Fig. 1 燃料極表面に析出した
纖維状炭素^[4]
出版社からの掲載許諾済

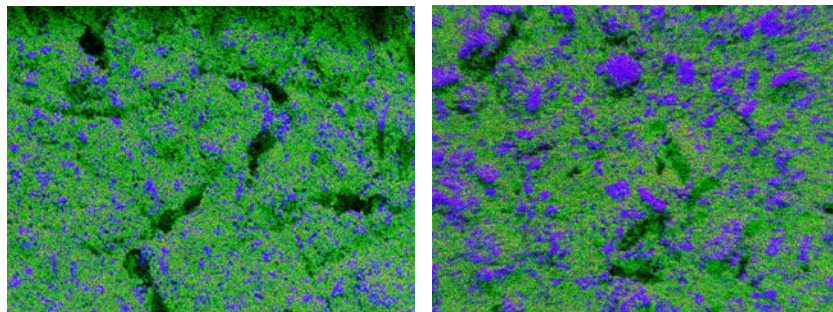


Fig. 2 SEM-EDSによる実験後の電極表面の元素マッピング画像^[4]
(a) トルエン供給なし (b) トルエン供給あり; 緑: Ni, 青: Zr
出版社からの掲載許諾済

※カラーはHP参照

3. 当該分野の研究動向

金属ニッケルは電極触媒としての性能だけでなく、熱耐性や熱膨張挙動、導電率の観点から固体酸化物形燃料電池用電極触媒として唯一無二の存在である。しかし、炭化水素が混入した燃料における炭素析出や **Metal-dusting corrosion** の直接的な原因も電極触媒に金属ニッケルを使用していることにある。そこで、炭化水素燃料もしくは炭化水素含有燃料を直接供給する燃料電池のための燃料極として、合金系電極触媒やペロブスカイト構造をもつ複合酸化物電極が提案されている。ただし、合金電極触媒は耐熱性や導電性に課題があり、また複合酸化物電極触媒として代表的な LST(Lanthanum Strontium Titanate)の導電率は金属電極触媒と比べ数桁以上低く、金属ニッケル電極触媒と比べ発電性能面で劣る。このことから炭化水素やガス化ガスを燃料として使用する燃料電池用の電極触媒として将来有望な材料は、まだ提案されていない。

4. ナノコンポジット電極触媒の提案

我々の研究室では、合金化でも複合酸化物化でもない、第3の方法として機能性材料のナノコンポジット電極触媒を提案している。ナノコンポジットは合金・固溶体を形成しない、異なる機能をもつ複数の物質をナノサイズまで微粒子化・近接化させることにより、それらのもつ機能の相乗効果を発揮させ、高機能化するものである。既に固体高分子形燃料電池(PEFC)では電極触媒として使用される白金をナノコンポジット化することによりその使用量削減に効果を上げている。本報では、炭素耐性の高い電極触媒として Ni と CeO₂ のナノコンポジット粒子を固体酸化物形燃料電池の燃料

極電極触媒として適用した事例について紹介する^{[8][9]}。

グリシン硝酸塩燃焼法により作成した Ni-CeO₂ ナノコンポジット微粒子を、粉末成形金型を用いてタブレット形状の試験片へと加工し、それを 1173K・還元雰囲気下、S/C : 1 及び 2、水素流通下でトルエンを 20 g/Nm³ となるような 90 分間供給し、その際の炭素析出量を燃焼法により測定した。結果を Fig. 3 に示す。水蒸気比によらず、金属ニッケルタブレットには 100 mg を越す炭素が検出されたが、CeO₂ を 2 mol.% 以上の添加した場合には 10 mg 程度まで析出量を減少させることができた。別の検討によりこの 10 mg の炭素析出はバックグラウンドによる可能性が高いことがわかり、実質的な炭素析出量は無視出来る程度の量だと考えられる。セリウムの Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の酸化還元電位は 1.6 V と比較的小さく^[10]、以下の式(3)の反応が可逆的に進行するためセリアは酸素ストレージ能を持つ。また、Ni と CeO₂ をナノコンポジット化することによりシンタリングの抑制と気孔率の上昇が観察^回された。これらの化学的及び物理的な効果により電極触媒の炭素耐性が向上したものと考えられる。

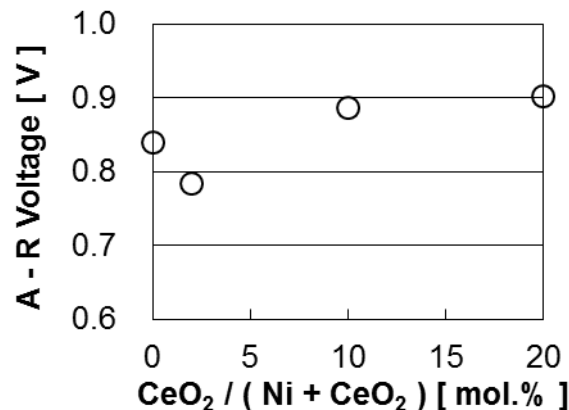
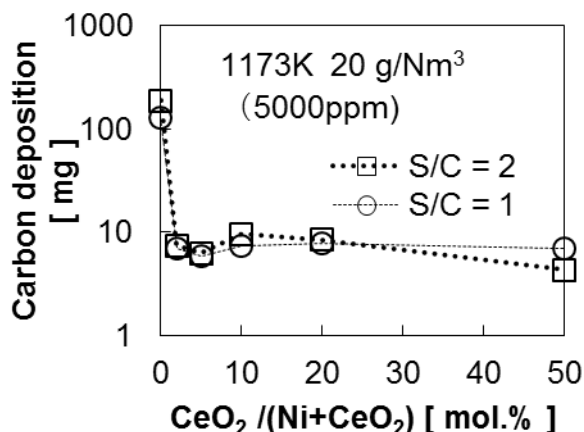
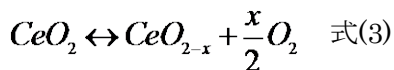


Fig. 3 Ni-CeO₂ ナノコンポジット試験片への炭素析出量 Fig. 4 燃料極-参照極間の電位差に及ぼすセリア添加量の影響

また、Ni-CeO₂ 電極触媒を用いたシングル・セルの発電性能を検討した結果を Fig. 4 に示す。燃料極は Ni-CeO₂ ナノコンポジットと ScSZ のサーメット、電解質は ScSZ ディスク、空気極は LSM で、発電温度は 1173 K、燃料として水素 97 vol.%、水蒸気濃度 3 vol.% を用いた。セリアは高温還元雰囲気下で不定比構造を持ち導電性を有するが、その導電率は金属ニッケルと比べると 1 桁以上低い。それゆえ、電極触媒へのセリア添加は導電率低下による過電圧の増加(性能低下)への懸念があった。しかしながら、現実的にはセリアを 10 mol.%、及び 20 mol.% 添加したものは、金属ニッケルを用いたセルよりも燃料極-参照極間の過電圧が低下する(性能改善される)ことがわかった。過電圧が低下したメカニズムには不明な点が多く、今後の検討が必要である。しかし、電極触媒へのセリア添加は導電率の低下を招く一方で、気孔率の上昇やニッケルのシンタリング抑制効果がある。これらの効果が複合的に影響を及ぼすことで過電圧の低下(発電性能の改善)が得られたものだと考えられる。

Ni-CeO₂ 電極触媒を用いたシングル・セルの発電実験中に微量のトルエンを添加する検討を行った^回ところ、セリア添加量が 20 mol.% のナノコンポジット電極触媒を使用した場合、トルエン濃度

が 20 g/Nm³までは金属ニッケルを用いた場合とほぼ同等の発電性能であることを確認した。また炭素析出や Metal-dusting corrosion 等の電極の劣化がみられないことを確認した。このことから、電極触媒ニッケルのセリアとのナノコンポジット化は発電性能を犠牲にすることなく、炭素耐性を向上させる効果があることを明らかにした。

5. おわりに

Ni-CeO₂ ナノコンポジット電極触媒は発電性能と炭素耐性の両立が期待できる電極材料である。しかし、まだ、高い発電性能を維持できるメカニズムや長時間運転時の性能安定性、最適な添加量などについては不明な点が多い。Ni-CeO₂ ナノコンポジット電極触媒の適用条件や発電性能向上の機構解明に取り組みつつも、解決すべき検討課題を着実にこなし、実証研究につなげてゆきたいと考えている。本件について皆様からのご指導・ご鞭撻をいただくことができれば幸いである。

参考文献

- [1] 一般社団法人 プラスチック循環利用協会, “2014 年プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況 マテリアルフロー図” 2015 年 12 月発行
- [2] Y. Park, T. Namioka, S. Sakamoto, T-j Min, S-a R, K. Yoshikawa, *Fuel Processing Technology*, 91, 8, (2010), pp.951-957.
- [3] T. Namioka, A. Saito, Y. Inoue, Y. Park, T-j. Min, S-a. Roh, K. Yoshikawa, *Applied Energy*, Vol.88, Issue.6, (2011) pp.2019-2026.
- [4] 波岡知昭, 化学装置, Vol.57, No.10, (2015) pp.29-33.
- [5] K. Eguchi, K. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) pp. 411-416.
- [6] T. Namioka, T. Naruse, R. Yamane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, Issue.9, (2011), pp.5581-5588.
- [7] T. Namioka, Y. Nagai, T-j. Min, K. Yoshikawa, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37, (2012), pp.17245-17252.
- [8] 原聖人, 波岡知昭, 伊藤響, 二宮善彦, 第 24 回日本エネルギー学会大会要旨集 札幌 (2015) 3-1-2
- [9] 原聖人, 井上裕太, 伊藤響, 二宮善彦, 波岡知昭, SOFC 研究発表会要旨集 東京 (2015)
- [10] 羽田政明, 三木健, 角田範義, 上野晃史, 立石修士, 松浦慎次, 佐藤真康, 日本化学会誌, 8 (1990), 820