Original Paper

Effect of Arsenic and Selenium on Nickel in SOFC Anode Materials

Kazuhiro KUMABE[†], Tomoki UCHIDA, Yusuke KIKUCHI, and Hiroshi MORITOMI

(Received January 5, 2018)

ヒ素およびセレンの SOFC アノード材中ニッケルに及ぼす影響

隈部和弘[†], 内田智毅, 菊地悠介, 守富 寛

The effect of arsenic and selenium in coal gasification gas on nickel in SOFC anode materials was investigated using a commercial thermodynamic equilibrium calculation software, batch reactor, and digital microscope. The thermodynamic equilibrium simulations of 0.5CO, 0.2H₂, 0.04CO₂, 0.26N₂, 0.2H₂O, 10Ni, and arsenic and/or selenium were carried out to result in forming NiAs as solid-phase species under the conditions more than 10 ppm arsenic, the equivalent amount of NiAs as solid-phase species and AsSe as gas-phase species under the conditions of 10-1000 ppm arsenic and selenium, and Ni₇Se₈ as solid-phase species under the conditions more than 1% selenium. The impedance of nickel wire with arsenic and selenium from 500 to 900 °C in the batch reactor was measured under simulated coal gasification gas (H₂/N₂ = 30/70 vol%) by a digital multi-meter to result in increasing the impedance with > 0.05 g arsenic and > 0.05 g selenium due to nickel corrosion. The reaction of nickel plate with arsenic and/or selenium to 900 °C in the batch reactor and digital microscope was performed under simulated coal gasification gas (CO/CO₂/N₂/H₂ = 50.0/4.00/26.0/20.0 vol%) to result in the corrosion on the surface of nickel plate due to forming Ni₃As₂ and pumping nickel by arsenic.

石炭ガス化ガス中ヒ素およびセレンの SOFC アノード材中ニッケルへの影響を市販の熱力学平衡計算ソフトウェア、回分式反応器、デジタル顕微鏡を用いて検討した。0.5CO, 0.2H₂, 0.04CO₂, 0.26N₂, 0.2H₂O, 10Ni, ヒ素, セレンの熱力学平衡計算は、10 ppm 以上のヒ素存在下では固相の NiAs が生成、10-1000 ppm のヒ素およびセレン存在下では固相の NiAs と気相の AsSe が生成、1% 以上のセレン存在下では固相の Ni₇Se₈ が生成する結果を示した。回分式反応器中模擬石炭ガス化ガス (H₂/N₂ = 30/70 vol%) 雰囲気中で 500-900°C におけるヒ素およびセレン存在下でのニッケル線のインピーダンスをデジタルマルチメーターを用いて測定したところ、0.05 g 以上のヒ素およびセレン存在下でニッケル腐食によりインピーダンスが増加した。回分式反応器およびデジタル顕微鏡においてヒ素およびセレンとニッケル板を模擬石炭ガス化ガス (CO/CO₂/N₂/H₂ = 50.0/4.00/26.0/20.0 vol%) 中 900°C までで反応させたところ、Ni₃As₂ の生成およびヒ素によるニッケルのポンピング現象により、ニッケル板表面上が腐食した。

Key Words

SOFC, Anode, Nickel, Coal gasification, Arsenic, Selenium

1. 緒言

これまでに天然ガスを利用した家庭用 SOFC の研究開発が進められ、2011 年には SOFC エネファームの市販が開始されている。燃料多様化の観点から、将来的には石炭ガス化ガスを燃料とした電気事業用の SOFC 発電 (石炭ガス化燃料電池複合発電, IGFC) が期待されている。SOFC は高温 (600-1000°C) で作動し、スタック内部での燃料改質が可能

なため、原理的には石炭ガス化ガスを直接利用できる。しかし、石炭ガス化ガスに微量に含まれる種々な不純物と SOFC アノード材間の化学反応により、アノードの電気化学反応に関する性能の低下を招く可能性がある¹⁾。

石炭ガス化ガスに微量に含まれる重金属不純物および有害元素としては、ヒ素、ホウ素、カドミウム、鉛、水銀、モリブデン、セレン等がある²⁾。著者らは、市販の熱力学

Division of Environmental and Renewable Energy Systems,
Graduate School of Engineering, Gifu University
1-1, Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193, Japan

[†] Corresponding author: k_kumabe@gifu-u.ac.jp

岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻
〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

平衡計算ソフト (FactSage 6.0, ThermFact Inc. and GTT-Technologies) を用いてこれらの重金属不純物と有害元素、公表されている石炭ガス化(EAGLE) ガス組成³⁾, SOFC アノード材成分 (ZrO₂ および NiO) の熱力学平衡状態での化学形態を調べたところ、900℃以下で重金属不純物と SOFC アノード材成分と化合するのはヒ素、セレン、NiO であることがわかった⁴⁾。本調査では SOFC アノード材中ニッケル成分を原料の NiO と仮定していたが、SOFC 作動時におけるアノード材中ニッケル成分は NiO が還元されたニッケル金属単体 (Ni) である。しかし、本調査は「熱力学平衡状態」での化学形態調査であるため、アノード材中ニッケル成分として NiO あるいは Ni のどちらかを仮定しても、調査結果は等しい。そのため、本研究では SOFC 作動時におけるアノード材中ニッケル成分 (Ni) と化合する重金属不純物としてヒ素およびセレンに着目する。

これまでにヒ素、セレン、石炭ガス化ガス、SOFC アノード材成分の反応・腐食および発電特性に関する研究が行われている。Tremblay *et al.* はガス精製後の石炭ガス化ガス中アンチモン、ヒ素、カドミウム、鉛、水銀、リン、亜鉛、セレンの SOFC アノード材中ニッケルとの反応を熱力学平衡計算によって理論的に調査しており、アンチモン、ヒ素、リンがニッケルと反応する可能性があることを示唆している⁵⁾。Martinez *et al.* もガス精製後の石炭ガス化ガス中硫黄、カドミウム、アンチモン、塩素、リン、ヒ素、水銀の SOFC アノード材中ニッケルとの反応を熱力学平衡計算によって理論的に調査しており、アンチモン、リン、ヒ素がニッケルと反応する可能性があることを示唆している⁶⁾。一方、実験的調査では 0-10 ppm AsH₃ 存在下 700-800℃での SOFC 発電における出力密度、出力割合、インピーダンス等が調査されており、発電時間経過とともに AsH₃ 濃度と温度が高いほど出力密度と出力割合が低下したこと^{7)~9)}、および発電時間経過とともに Z'-(-Z'') 軸インピーダンスプロットが正方向に増加したこと¹⁰⁾ が報告されている。セレンに関しては Gerdes *et al.* が 0.5 および 5 ppm H₂Se 存在下 800℃での SOFC 発電における出力密度を調査しており、発電時間経過とともに H₂Se 濃度が高いほど出力密度が低下したことを報告している¹¹⁾。Hackett *et al.* はヒ素濃度は検出限界以下、セレン濃度は 0.8-0.9 ppm である実際の石炭ガス化ガス(他の微量成分: 2.7-3.5 ppm クロム, 1-3.2 ppm 鉛, 2.1-9.4 ppm 水銀, 2.1-2.3 ppm ニッケル, 2 ppm 未満 硫黄, 42.6-179.5 ppm スズ, 53.4-94.6 ppm 亜鉛) を用いた SOFC 発電特性を調査しており、0-375 mA/cm² の電流密度で 9-19%/1000 h 性能が劣化したことを報告している¹²⁾。しかし、ヒ素およびセレンのみ

が存在する石炭ガス化ガスの SOFC アノード材中ニッケルへの影響を理論的および実験的に調査した研究は、著者の知るところ見当たらない。

本研究では、石炭ガス化ガス中ヒ素およびセレンの SOFC アノード材中ニッケルへの影響を市販の熱力学平衡計算ソフトウェア、回分式反応器、デジタル顕微鏡を用いて検討した。

2. 熱力学平衡計算

熱力学平衡計算は、溶融相のデータベース (FACT-FeS and FACT-SlagA) を有する市販の熱力学平衡計算ソフト (FactSage 6.0, ThermFact Inc. and GTT-Technologies) を用いて CO, H₂, CO₂, N₂, H₂O, Ni, ヒ素, セレンに関して行った。初期入力条件を Table 1 に示す。CO, H₂, CO₂, N₂, H₂O は公表されている石炭ガス化 (EAGLE) ガス組成を参考に設定した³⁾。Ni は過剰量の 10 mol とした。ヒ素は 1×10^{-7} - 1×10^{-1} mol で設定し、これは石炭ガス化ガス中では 0.1 ppm-10% の濃度に相当する。セレンは 0.1×10^{-1} mol で設定し、0 ppm-10% の濃度に相当する。圧力は 1 atm, 温度は 900℃とした。すなわち、本熱力学平衡計算では 1 atm, 900℃の石炭ガス化ガス中ヒ素濃度が 0.1 ppm-10% およびヒ素・セレン等量混合濃度が 0.2 ppm-20% において、それぞれ固相の NiAs が生成する濃度範囲およびヒ素・セレンに関する化合物が生成する濃度範囲を検討した。

3. 実験

3.1 回分式反応器中でのニッケル線インピーダンス測定

回分式反応器中でヒ素およびセレン存在下でのニッケル線のインピーダンス測定を行った。実験装置図を Fig. 1 に示す。内径 30 mm × 長さ 600 mm のアルミナ管内に直径 0.3 mm × 長さ 700 mm のニッケル線および試薬ヒ素 (Nacalai Tesque, Inc.) ・セレン (Kanto Chemical Co., Inc.) 混合物 (それぞれ 0, 0.01, 0.05, 0.1 g ずつ) が入った縦 74 mm × 横 11 mm × 高さ 10 mm の燃焼ボートを置いた。模擬石炭ガス化ガス (H₂/N₂ = 29/71 vol%) を流通させて空気パージを確認後、シリコン栓でアルミナ管両端を密閉した。その後、長さ 250 mm の電気炉でアルミナ管を加熱し、20℃および 500-900℃における昇温・冷却過程 (それぞれ 2 h) でのインピーダンス変化をデジタルマルチメーター (Digital HiTester 3239, Hioki E. E. Co.) を用いて四端子法で測定した。

室温まで冷却後ニッケル線を回収し、燃焼ポート付近のニッケル線を長さ 30 mm で切断し、市販のエポキシ樹脂 (jER 828, Mitsubishi Chemical Corporation) で固化させて研磨し、卓上顕微鏡 (Miniscope TM3000, Hitachi High-

Table 1 Input values in the thermodynamic equilibrium simulation of the reactions of arsenic and/or selenium with nickel in coal gasification gas

Elements	[mol]	Elements	[mol]	Elements	[mol]
CO	0.5	N ₂	0.26	As	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$
H ₂	0.2	H ₂ O	0.2	Se	$0 - 1 \times 10^{-1}$
CO ₂	0.04	Ni	10

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for impedance measurement of nickel wire with arsenic and selenium from 500 to 900 °C in batch reactor

Technologies Corporation) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (Quantax70, Bruker AXS K.K.) が一体となった SEM-EDX を用いてニッケル線断面を観察・元素分析した。

3.2 回分式反応器中でのヒ素およびセレンによるニッケル板加速腐食試験

回分式反応器中でヒ素およびセレンによるニッケル板加速腐食試験を行った。実験装置図を Fig. 2 に示す。内径 45 mm × 長さ 235 mm の石英管内に縦 150 mm × 横 150 mm × 厚さ 1 mm の 1.96 g のニッケル板および 0.1 g の試薬ヒ素 (Nacalai Tesque, Inc.) またはヒ素・セレン (Kanto Chemical Co., Inc.) 混合物を入れた縦 74 mm × 横 11 mm × 高さ 10 mm の燃焼ボートを置いた。模擬 EAGLE ガス ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 50/20/4/26 \text{ vol}\%$)³⁾ を直径 45 mm × 長さ 135 mm の石英ピストン中直径 10 mm のガス注入口より流通させて空気パージを確認後、石英ピストンおよびシリカペーパーで石英管を密閉し、ニードルバルブを閉じた。その後、電気炉で石英管を 1-2 h で 800-900°C に加熱し、4 h 保持した。この場合、模擬 EAGLE ガス中ヒ素またはヒ素・セレン混合物濃度は約 10% に相当し、既往の当該研究^{7)~11)}でのヒ素・セレン濃度 (0-10 ppm) および実際の石炭ガス化ガス中ヒ素・セレン濃度 (0-1 ppm)¹²⁾と大きく異なる。しかし、本研究に先立って各 10 ppm のヒ素・セレン混合物を用いて 28 h、50 ppm のヒ素を用いて 180 h のニッケル板腐食試験を行っ

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup for accelerated corrosion test of nickel plate with arsenic and/or selenium at 800-900 °C in batch reactor

たところ、ヒ素およびセレンのニッケルへの影響は見られなかった¹³⁾ことから、本研究ではこのように加速腐食試験を行った。

室温まで冷却後ニッケル板を回収し、3.1 節で述べた SEM-EDX を用いてニッケル板表面および断面を観察・元素分析した。さらに、ニッケル板表面構造の X 線回折 (XRD) 分析を市販の装置 (LabX XRD-6100, Shimadzu Corporation) を用いて行った。

3.3 光学顕微鏡を用いたヒ素およびセレンによるニッケル板表面腐食観察

ヒ素およびセレンによるニッケル板加速腐食を in-situ 観察するために、Fig. 3 に示す石英製加熱冷却ステージ (IR-TP-S, Yonekura Manufacturing Co., Ltd.) 付きデジタル顕微鏡 (VHX-1000, Keyence Corporation) を用いた。縦 80 mm × 横 26 mm × 高さ 115 mm の加熱冷却ステージ内に設置された外径 9 mm × 内径 6 mm × 長さ 95 mm の石英管先端に接合されている縦 20 mm × 横 20 mm × 厚さ 1 mm の試料ホルダー上に縦 150 mm × 横 150 mm × 厚さ 1 mm の 1.96 g のニッケル板を置き、0.1 g の試薬ヒ素 (Nacalai Tesque, Inc.) および 0.1 g の試薬セレン (Kanto Chemical Co., Inc.) 混合物を加熱冷却ステージ内のガス注入口直下に置いた。模擬 EAGLE ガス ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 50/20/4/26 \text{ vol}\%$)³⁾ をガス注入口より流通させて空気パージを確認後、フローメーターで流量を 25 mL/min に調整した模擬 EAGLE ガス流通下において、熱電対が接続された試料ホルダーを Fig. 4 に示すように 1 h で 25°C から 900°C に加熱して、数時間保持後、1 h で 25°C に冷却する操作を 15 回繰り返した。900°C の保持時間は 4, 5, 5, 4, 6, 4, 5, 4, 5, 5, 4, 5, 5, 3 h の計 69 h とした。Fig. 4 の下向き黒矢印 (↓) で示す 900°C の保持時間が計 0, 14, 24, 33 h において、それぞれ 0.1 g の試薬ヒ素および試薬セレン混合物を加熱冷却ステージ内のガス注入口直下に追加した。Fig. 4 の下向き白抜き矢印 (↓) で示す 900°C の保持時間が計 37, 42, 47, 51, 56, 61, 66,

Fig. 3 Schematic diagram of digital microscope for accelerated corrosion observation of nickel plate with arsenic and selenium at 900 °C in heating-cooling stage

Fig. 4 Change in temperature in heating-cooling stage with time for accelerated corrosion observation of nickel plate with arsenic and selenium

69 hにおいて、13 mol/L 濃硝酸 (Nacalai Tesque, Inc.) を16 倍に希釈した希硝酸を用いて、石英製加熱冷却ステージ内部に付着したヒ素およびセレンを洗浄した。15 回の加熱前のニッケル板の重量を測定するとともに、デジタル顕微鏡を用いて15 回の加熱前後のニッケル板表面を in-situ 観察した。

15 回の加熱・保持・冷却終了後、3.1 節で述べた SEM-EDX を用いてニッケル板表面を観察・元素分析した。

4. 結果および考察

4.1 熱力学平衡計算

1 atm, 900°C の EAGLE ガス中ヒ素物質量が 1×10^{-7} – 1×10^{-1} mol (濃度 0.1 ppm–10%) およびヒ素・セレン等量混合物質量が 2×10^{-7} – 2×10^{-1} mol (濃度 0.2 ppm–20%) である熱力学平衡状態における固相 NiAs が生成する濃度範囲およびヒ素・セレンに関する化合物が生成する濃度範囲の計算結果をそれぞれ Figs. 5, 6 に示す。Fig. 5 において、破線は NiAs の理論最大生成物質量、実線は固相 NiAs の生成物質量を示している。ヒ素濃度が 10 ppm 以上である場合に固相 NiAs が生成することがわかる。ここで、本研究で用いた市販の熱力学平衡計算ソフトには Ni_5As_8 等の他のニッケルヒ素化合物データは含まれていない。この計算結果は、石炭ガス化ガス中にヒ素が存在する場合、SOFC アノード材中ニッケルへ影響を与える可能性を示唆している。

Fig. 6 において、プロットの無い破線はヒ素 and/or セレン含有化合物の理論最大生成物質量、四角 (□) のプロットは固相 NiAs, 丸 (○) のプロットは固相 Ni_7Se_8 , 三角 (△) のプロットは気相 AsSe を示している。ヒ素およびセレンが等量で存在する場合、固相 NiAs に加えて気相 AsSe が生成することがわかる。ヒ素・セレン等量混合物濃度が 2% 以上の場合に固相 Ni_7Se_8 が生成するが、実際の石炭ガス化ガスにおいてはヒ素およびセレンがこのような高濃度で存在することは考えにくい^{7)–12)}。この計算結果は、石炭ガス化ガス中にヒ素およびセレンが存在する場合、SOFC アノード材中

Fig. 5 Change in amount of NiAs substance produced with input amount of arsenic substance under thermodynamic equilibrium state

Fig. 6 Change in amount of compounds containing As and/or Se produced with input amount of equivalent mixture of As and Se substances under thermodynamic equilibrium state

ニッケルへ影響を与えるが、気相 AsSe の生成によりその影響の低減の可能性を示唆している。

以上の計算結果を踏まえて、3 章の実験を行った。

4.2 回分式反応器中でのニッケル線インピーダンス測定

$H_2/N_2 = 29/71$ vol% のガス中ヒ素・セレン混合物存在下での 20℃ および 500-900℃ における昇温・冷却過程でのニッケル線のインピーダンス変化を Fig. 7 に示す。ここで、プロットの無い直線は理論値を示し、以下の (1) ~ (3) 式を用いて $R_{t^{\circ}C} (@0.25\text{ m})$ として算出した¹⁴⁾：

$$R_{20^{\circ}C} (@0.7\text{ m}) = \rho \times \frac{L}{S} = 7.24 \times 10^{-8} [\Omega \cdot \text{m}] \times \frac{0.7[\text{m}]}{(0.3 \times 10^{-3} \div 2)^2 \times 3.14[\text{m}^2]} = 0.717 [\Omega] \quad (1)$$

$$R_{t^{\circ}C} (@0.7\text{ m}) = R_{20^{\circ}C} (@0.7\text{ m}) \times \{1 + \alpha_{20^{\circ}C} (t - 20)\} [\Omega] \quad (2)$$

$$R_{t^{\circ}C} (@0.25\text{ m}) = R_{t^{\circ}C} (@0.7\text{ m}) + a_{0.7\text{ m}} \times \frac{0.25[\text{m}]}{0.70[\text{m}]} \times (t - 20) [\Omega] \quad (3)$$

$R_{20^{\circ}C} (@0.7\text{ m})$ は 20℃、直径 0.3 mm × 長さ (L) 700 mm のニッケル線のインピーダンス計算値 (= 0.717 Ω), ρ は 20℃ におけるニッケルの電気抵抗率、S はニッケル線の断面積である。 $R_{t^{\circ}C} (@0.7\text{ m})$ は $t^{\circ}C$ 、直径 0.3 mm × L 700 mm のニッケル線のインピーダンス計算値 (Ω), $\alpha_{20^{\circ}C}$ は 20℃ におけるニッケルの抵抗温度係数 (= $6.7 \times 10^{-3} ^{\circ}C^{-1}$) である。 $R_{t^{\circ}C} (@0.25\text{ m})$ は $t^{\circ}C$ 、直径 0.3 mm × L 250 mm のニッケル線のインピーダンス計算値 (Ω), $a_{0.7\text{ m}}$ は 0.7 m におけるインピーダンス計算値の傾き (= $4.8 \times 10^{-3} \Omega/^{\circ}C$) である。最終的に $R_{t^{\circ}C} (@0.25\text{ m})$ として理論値を算出したのは、3.1 節で述べたように電気炉(加熱部)の長さが 250 mm であるからで、(3) 式のように 0.25 m におけるインピーダンス計算値の傾きが $a_{0.7\text{ m}}$ に比例するのは (1) 式のようにインピーダンス計算値は L に比例するからである。

Fig. 7 において、丸 (●・○) のプロットおよび実線・破

線は各 0 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下での昇温・冷却過程、四角 (■・□) のプロットおよび実線・破線は各 0.01 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下での昇温・冷却過程、ひし形 (◆・◇) のプロットおよび実線・破線は各 0.05 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下での昇温・冷却過程、三角形 (▲・△) のプロットおよび実線・破線は各 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下での昇温・冷却過程におけるニッケル線のインピーダンス変化の実測値を示している。理論値よりも実測値のニッケル線インピーダンスが高くなったのは、デジタルマルチメーターに接続している測定ケーブルの抵抗および端子における接触抵抗の影響が大きいと考えられる¹⁴⁾。各 0 および 0.01 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下でのニッケル線のインピーダンス変化は昇温・冷却過程の間で差は小さかったが、各 0.05 および 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下では冷却過程のインピーダンスは昇温過程よりも明らかに増加した。これは、前述の (1) 式のようにインピーダンスはニッケル線の断面積に反比例することから、ヒ素・セレン混合物によるニッケル線の腐食により断面積が減少し、インピーダンスを増加させたことが考えられる。

ヒ素・セレン混合物によるニッケル線の腐食を確認するために、SEM-EDX を用いて回収したニッケル線断面を観察・元素分析した。Fig. 8(a) - (e) にそれぞれ実験前、各 0, 0.01, 0.05, 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下実験後のニッケル線断面の 300 倍 SEM 画像を示す。実験後のニッケル線断面は外殻層が破壊され、断面積が減少している。特に、各 0.05 および 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下では断面積の減少が顕著であり、外殻層内面も破壊されている。Fig. 9(a) - (e) にそれぞれ実験前、各 0, 0.01, 0.05, 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下実験後のニッケル線断面外殻部分の 1,000 倍 SEM-EDX 元素マッピング画像 (赤茶色はニッケル、淡青色は炭素、緑色は酸素、オレンジ色はヒ素、赤紫色はセレン) を示す。ニッケル線外側の炭素はニッケル線回収・切断後の固化で用いた市販のエポキシ樹脂由来で

Fig. 7 Change in impedance of nickel wire with temperature for each input amount of equivalent mixture of As and Se substances

Fig. 8 SEM image, at magnification of 300, of cross-section of nickel wires (a) before experiment and collected after experiments with (b) 0 and 0 g, (c) 0.01 and 0.01 g, (d) 0.05 and 0.05 g, and (e) 0.1 and 0.1 g of arsenic and selenium, respectively

Fig. 9 SEM-EDX elemental mapping image, at magnification of 1,000, of cross-section shell region of nickel wires (a) before experiment and collected after experiments with (b) 0 and 0 g, (c) 0.01 and 0.01 g, (d) 0.05 and 0.05 g, and (e) 0.1 and 0.1 g of arsenic and selenium, respectively

ある。各 0.05 および 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下ではニッケル線 (赤茶色) と外殻層 (緑色) の境界面にセレンが、外殻層とエポキシ樹脂の境界面にヒ素が存在した。このように、ヒ素は比較的ニッケル線表面で、セレンはニッケル線内部で多く確認された。

4.3 回分式反応器中でのヒ素およびセレンによるニッケル板加速腐食試験

Fig. 10 (a) - (d) にそれぞれ実験前、0.1 g の試薬ヒ素存在下 800℃、0.1 g の試薬ヒ素存在下 900℃、各 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下 900℃での実験後に回収したニッケル板表面画像を示す。実験後のニッケル板表面は腐食されている。0.1 g の試薬ヒ素存在下では 800℃と比較して

Fig. 10 Surface image of nickel plates (a) before experiment and collected after experiments with (b) 0.1 g of arsenic at 800 °C, (c) 0.1 g of arsenic at 900 °C, and (d) 0.1 g and 0.1 g of arsenic and selenium at 900 °C

900°Cの方が激しい腐食となっている。

0.1 g の試薬ヒ素存在下 800°Cでの実験後に回収したニッケル板を 800°Cで 4 h 水素 (25 mL/min) 還元した。Fig. 11 (a) - (c) にそれぞれ実験前と実験後のニッケル板表面 5,000 倍 SEM 画像および実験後のニッケル板表面 5,000 倍 SEM-EDX 元素マッピング画像 (赤色はニッケル, 緑色はヒ素) を示す。実験前後のニッケル板表面 5,000 倍 SEM 画像を比較すると, 実験後のニッケル板表面では溶融の跡・塊りが見られた。実験後のニッケル板表面 5,000 倍 SEM-EDX 元素マッピング画像では, 溶融の跡・塊りにはニッケルに加えてヒ素が見られ, Fig. 11 (b) の黄色の丸枠内でのニッケルおよびヒ素の元素割合 [wt%] はそれぞれ 78.3 および 16.1 であった。Fig. 12 に実験後のニッケル板表面構造の XRD 分析結果を示す。実験後のニッケル板表面にはニッケル (+) に加えて, Ni_5As_2 (*) が確認されたことから, Fig. 11 (b) および (c) の溶融の跡・塊りで見られたニッケルおよびヒ素は Ni_5As_2 であると考えられる。4.1 節より熱力学平衡状態におけるヒ化ニッケル化合物形態は NiAs であったが, このように, 実際のヒ化ニッケル化合物形態は Ni_5As_2 であることがわかった。

各 0.1 g の試薬ヒ素・セレン混合物存在下 900°Cでの実験後に回収したニッケル板を研磨・切断した。Fig. 13 に切断面 100 倍 SEM-EDX 元素マッピング画像 (オレンジ色枠内, 赤色はニッケル, 緑色はヒ素, 青色はセレン) を示す。1 の領域側が燃焼ボード内に設置したニッケル板表面で, 4 の領域側がニッケル板裏面 (燃焼ボード内接地面) である。1~4 の黄色の丸枠内のヒ素:セレン元素割合 [wt%] はそれぞれ 7.0:5.6, 6.0:19.6, 0.0:7.7, 6.0:2.4 であった。このように, ヒ素はニッケル板表面および裏面で, セレンはニッケル

Fig. 12 XRD pattern of surface of nickel plate collected and reduced with hydrogen after experiment with 0.1 g of arsenic at 800 °C

Fig. 13 SEM-EDX elemental mapping image, at magnification of 100, of cross-section of nickel plate collected after experiments with 0.1 and 0.1 g of arsenic and selenium at 900 °C

Fig. 11 SEM image, at magnification of 5,000, of surface of nickel plates (a) before experiment and (b) collected and reduced with hydrogen after experiment with 0.1 g of arsenic at 800 °C and (c) SEM-EDX elemental mapping image, at magnification of 5,000, of surface of nickel plates collected and reduced with hydrogen after experiment with 0.1 g of arsenic at 800 °C

板内部で多く確認され、この傾向は Fig. 9 (d) および (e) でも見られた。

したがって、ヒ素は主にニッケル線・板表面で捕捉されて Ni_5As_2 に転換するが、セレンは主にニッケル線・板内部で捕捉されると考えられる。

4.4 光学顕微鏡を用いたヒ素およびセレンによるニッケル板表面腐食観察

15 回の加熱前のニッケル板重量を測定した。ニッケル板重量の時間変化を Fig. 14 に示す。ここで、Fig. 14 の上向き黒矢印 (↑) で示す 900℃ の保持時間が計 0, 14, 24, 33 h において、それぞれ 0.1 g のヒ素およびセレン混合物を加熱冷却ステージに追加し、上向き白抜き矢印 (↑) で示す 900℃ の保持時間が計 37, 42, 47, 51, 56, 61, 66, 69 h において、希硝酸を用いて石英製加熱冷却ステージ内部に付着したヒ素およびセレンを洗浄している。ヒ素およびセレン混合物追加後のニッケル板重量は増加したが、希硝酸を用いた加熱冷却ステージ内部洗浄後のニッケル板重量は減少した。ヒ素の昇華点およびセレンの沸点はそれぞれ 615℃ および 685℃ であることから、この減少はニッケル板に物理吸着したヒ素およびセレンの揮発に起因していると考えられる。

デジタル顕微鏡を用いて 15 回の加熱前後のニッケル板表面を in-situ 観察した。ニッケル板表面画像の時間・温度変化を Fig. 15 (1) - (39) に示す。ここで、Fig. 15 (1) - (11) は 100, (12) - (24) は 200, (25) - (39) は 1,000 倍の画像である。Fig. 15 (13) - (16) および (37) - (39) の黄色の丸枠内で、ヒ素 and/or セレンが内部のニッケルを周辺に析出させ、化合物が生成し、再度ニッケル板に潜るポンピング現象が見られた。特に、(37) - (39) では数分間でポンピング現象が生じた。

15 回の加熱・保持・冷却終了後、SEM-EDX を用いてニッケル板表面を観察・元素分析した。Fig. 16 (a) - (d) にそれぞれ SEM-EDX でヒ素およびセレンが多く観測されたニッケル板表面 1,000 倍 SEM 画像および SEM-EDX 元素マッピング画像 (赤色はニッケル、緑色はヒ素、青色はセレン) を示す。Fig. 16 (a) および (c) において、比較的ヒ素が多く存在して

いる領域では結晶のような構造が見られた。Fig. 12 より、これはヒ素がニッケルと反応して Ni_5As_2 を形成し、ポンピング現象が生じたためと思われる。一方、Fig. 16 (b) および (d) において、比較的セレンが多く存在している領域では結晶のような構造が見られなかった。したがって、Fig. 11 (b) - (c), Fig. 15 (13) - (16), (37) - (39) でも見られたポンピング現象は、セレンではなくヒ素が内部のニッケルを周辺に析出させて Ni_5As_2 を形成したと考えられる。

以上より、ヒ素は主にニッケル表面で捕捉されて内部のニッケルを周辺にポンピングし、 Ni_5As_2 を形成すると考えられる。4.1 節の熱力学平衡計算結果は、石炭ガス化ガス中にヒ素およびセレンが存在する場合、SOFC アノード材中ニッケルへ影響を与えるが、気相 AsSe の生成によりその影響を低減できる可能性を示している。しかし、石炭ガス化ガス中にヒ素が存在する場合、SOFC アノード材中ニッケル表面が腐食されることによって、SOFC アノード材中ニッケル内部が腐食されていない状態でも、SOFC アノードが突然死する可能性があることを本研究は示唆している。したがって、実際の石炭ガス化ガスを用いて SOFC 発電を行う場合には、可能な限りガス化ガス中ヒ素およびセレン濃度を低減することが望まれる。

5. 結 言

本研究では石炭ガス化ガス中ヒ素およびセレンの SOFC アノード材中ニッケルへの影響を検討した。石炭ガス化 (EAGLE) ガス組成における熱力学平衡状態では、10 ppm 以上のヒ素存在下では固相の NiAs が生成、10-1000 ppm のヒ素およびセレン存在下では固相の NiAs と気相の AsSe が生成、1% 以上のセレン存在下では固相の Ni_7Se_8 が生成した。模擬石炭ガス化ガス ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ vol%) 雰囲気では、500-900℃ において 0.05 g 以上のヒ素およびセレンが存在する場合、ニッケル腐食によりインピーダンスが増加した。ヒ素およびセレンとニッケル板を模擬石炭ガス化 (EAGLE) ガス中 900℃ までで反応させた場合、 Ni_5As_2 の生成およびヒ素によるニッケルのポンピング現象により、ニッケル板表面上が腐食した。

文 献 : References

- 1) Kikuchi, R., *J. Jpn. Inst. Energy*, **91**, 880-885 (2012) : 菊地隆司, 日エネ誌, **91**, 880-885 (2012)
- 2) Yu, Y., Moritomi, H., Kambara, S., Yoshiie, R., Uemiya, S., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 431-437 (2005) : 玉永壮, 守富寛, 神原信志, 義家亮, 上宮成之, 日エネ誌, **84**, 431-437 (2005)
- 3) Sotooka, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **82**, 836-840 (2003) : 外岡正夫, 日エネ誌, **84**, 431-437 (2005)
- 4) Mizutani, S., Hayakawa Y., Moritomi, H., Kambara, S., Kumabe, K., Prep.47th Conference on Coal Science, No.21, Sep. 21-22, 2010, Gifu, Japan : 水谷晋, 早川幸男, 守富寛, 神原信志, 隈部和弘, 第 47 回石炭科学会議, No.21, 2010.9.21-22, 岐阜

Fig. 14 Change in weight of nickel plate with time for accelerated corrosion observation of nickel plate with arsenic and selenium

Fig. 15 Change in images, at magnifications of (1)-(11) 100, (12)-(24) 200, and (25)-(39) 1,000, of the surface of nickel plate with arsenic and selenium in heating-cooling stage with time and temperature

Fig. 16 (a), (b) SEM images and (c), (d) SEM-EDX elemental mapping images, at magnification of 1,000, of surface of nickel plates with more (a), (c) arsenic and (b), (d) selenium

- 5) Trembly, P. J.; Gemmen, S. R.; Bayless, J. D., *J. Power Sources*, **163**, 986-996 (2007)
- 6) Martinez, A.; Gerdes, K.; Gemmen, R.; Poston, J., *J. Power Sources*, **195**, 5206-5212 (2010)
- 7) Trembly, P. J.; Gemmen, S. R.; Bayless, J. D., *J. Power Sources*, **171**, 818-825 (2007)
- 8) Krishnan, G., Proc. 8th Annual SECA Review Workshop, Aug.7-9, 2007, San Antonio, USA
- 9) Marina, A.O.; Pederson, R.L.; Edwards, J.D.; Coyle, W.C.; Templeton, J.; Engelhard, M.; Zhu, Z., Proc. 8th Annual SECA Review Workshop, Aug.7-9, 2007, San Antonio, USA
- 10) Coyle, A. C.; Marina, A. O.; Thomsen, C. E.; Edwards, J. D.; Cramer, D. C.; Coffey, W. G.; Pederson, R. L., *J. Power Sources*, **193**, 730-738 (2009)
- 11) Gerdes, K.; Trembly, J.; Gemmen, R., Proc. Coal based Fuel Cell Technology: Status, Needs and Future Applications, Oct.11-12, 2007, Morgantown, USA
- 12) Hackett, A. G.; Gerdes, K.; Song, X.; Chen, Y.; Shutthanandan, V.; Engelhard, M.; Zhu, Z.; Thevuthasan, S.; Gemmen, R., *J. Power Sources*, **214**, 142-152 (2012)
- 13) Uchida, T., Kikuchi Y., Moritomi, H., Kumabe, K., Prep.1st Symposium on Applications of Advanced Measurement Technologies (SAAMT 2013), P06, Dec. 19-20, 2013, Tokushima, Japan : 内田智毅, 菊地悠介, 守富寛, 隈部和弘, 第1回先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム (SAAMT 2013) 前刷り, P06, 2013.12.19-20, 徳島
- 14) Okada, B., Watanabe, T., Mizuide, M., Outline of Electricity and Electronics, 1ed, Corona Publishing Co., Ltd., 1984 : 岡田文平, 渡辺禎二, 水出正一, 電気・電子工学概論, 初版, コロナ社, 1984