



アンモニア除害装置の開発

真嶋 正利*・平岩 千尋・山口 篤
 福永 篤史・粟津 知之・上田 登志雄
 西塚 幸司・三橋 史典・倉本 敏行

Development of Ammonia Gas Removal System — by Masatoshi Majima, Chihiro Hiraiwa, Atsushi Yamaguchi, Atsushi Fukunaga, Tomoyuki Awazu, Toshio Ueda, Koji Nishizuka, Fuminori Mitsuhashi and Toshiyuki Kuramoto — The authors have developed new ammonia gas removal device using fuel cell technology. In this device, YSZ (yttria stabilized zirconia) is used for the solid electrolyte, LSM (lanthanum strontium manganate) for the cathode, and Ni/YSZ porous cermet for the anode; and ammonia gas flows through them. The porous Ni (Celmet®) is applied to the current collector, which also functions as the gas diffusion layer of the anode. Chained Ni powder made by the titanium-redox method is used for the anode catalyst. The authors have achieved a high ammonia detoxification capability and a low drop in pressure, which are the key requirements to exhaust gas treatment. Unlike conventional removal methods used in semiconductor manufacturing equipment, this device does not require LNG (liquefied natural gas) or noble metal catalysts, which are used in the burning method and catalytic decomposition method, respectively. The prototype device achieved the detoxifying targets of less than 25 ppm at about 800°C while emitting no NOx and CO₂. In addition, the NOx concentration at the outlet was less than 0.1 ppm. Thus, the prototype proved that this system is highly effective in detoxification and also environmentally-friendly.

Keywords: ammonia, Celmet, fuel cell, equipment for safety disposal

1. 緒言

窒化ガリウムなどの化合物半導体では製造プロセスガスとして高濃度のアンモニアを用いるが、製造装置から排気される有害ガスは作業環境面も考慮し、人体に安全な暴露限界値 (TLV: Threshold Limit Value) 以下まで除害する必要がある。日本産業衛生学会や米国産業衛生監督官会議が勧告しているアンモニアのTLVは時間荷重平均限界値として25ppm以下とされている⁽¹⁾。

アンモニアの代表的な除害方法を表1にまとめるが、一

般的には安価な水スクラバーが用いられることが多い。しかし、濃厚なアンモニアガスをTLV以下まで低減するには装置が大型となり、定期的にアンモニアを薬剤で中和するなどのメンテナンスが必要となる。そこでなるべく小型コンパクトでメンテナンス頻度の少ない除害装置の検討がなされており、貴金属触媒を用いたアンモニアガスを大気と混合して触媒上で加熱分解する触媒分解方式や、液化天然ガス (LNG) を燃焼させ、パーナー中でアンモニアを燃焼させる燃焼除害方式が実用化されている。触媒分解方式では貴金属触媒の定期的な交換や大量の空気との混合加熱に要するエネルギー使用量が多く、一方燃焼除害装置はLNG燃焼に伴うCO₂の発生や高温処理に伴うNOx発生が課題である。このような背景から近年、小型コンパクトでメンテナンス頻度が少なく、低ランニングコストで、環境に優しい除害装置のニーズが高まっていた。

我々は、これらの課題を解決する手段として図1に示すようなアンモニアなど水素を含むガスを燃料とする燃料電池^{*1}の原理を用いたガス分解素子の検討を行ってきた。この方式では燃料ガスとなるアンモニアは貴金属触媒を用いずとも、例えばニッケルなどの遷移金属触媒により窒素と水素に分解し、さらに電解質由来のイオンにより最終的に窒素と水にまで分解され、CO₂やNOxなども排出せず環

表1 各種アンモニア除害方式の比較

	ガス分解式 コンパクト 貴金属無し 低環境負荷 ・CO ₂ 無し ・発電 対象ガス ↓ 酸化分解 ヒーター ↑ 浄化ガス	スクラバー式 設備大 高濃度 不可 対象ガス ↓ 水 ↑ 浄化ガス	燃焼除害式 CO ₂ 排出 NOx排出 冷却空気 ↑ 燃焼用 LNG ↓ 対象ガス	触媒分解式 貴金属使用 触媒交換メンテ 希釈空気 ↑ 対象ガス ↓ 浄化ガス
処理能力	高濃度ガス可	高濃度ガス 処理不向き	高濃度ガス可	高濃度ガス可
設備コスト	比較的安価	安価	比較的安価	高い
設備サイズ	小さい	大きい	中程度	大きい
消費電力	小さい	小さい	中程度	大きい
排出ガス (CO ₂)	0	0	LNG燃焼時発生	0
排出ガス (NOx)	0	0	燃焼温度で発生	処理温度で発生

ガス分解素子 → 燃料電池の原理を応用

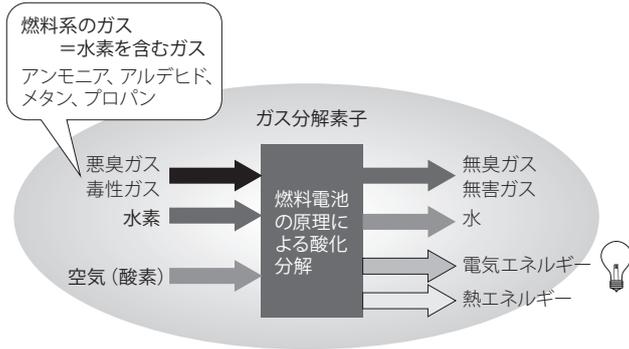


図1 ガス分解素子を用いたガス分解の概念図

境にも優しい装置とできることが期待された。さらに除害時に上手く電力を取り出すことができればその電力を装置動力へ適用することでランニングコストも低減できる可能性を秘めている。そこで本研究では、比較的高濃度なアンモニアガスを25ppm以下まで効率よく除害することを目的として、燃料電池方式によるアンモニア除害装置の開発を行う事とした。特に燃料電池の中でも高温動作し、小型コンパクト化に資する固体酸化物型燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)に着目した。本論文では、特にアンモニア除害を効率的に行うためのニッケル系材料として当社のセルメット®や鎖状ニッケル粉末の適用を検討した素子の作製と除害性能について報告する。

2. 実験方法

2-1 ガス分解モジュール ガス分解モジュールは大別すると図2を参照してアノード*²集電体、アノード触媒、固体電解質、カソード*³触媒、カソード集電体の5層からなる。アンモニア排ガスの流れるアノード集電体にはニッケル多孔体のニッケルセルメット®を、アノード触媒には鎖状ニッケル粉末を、それぞれ適用した。ここで鎖状ニッケルはチタンレドックスプロセス^{(2)~(5)}にて作製したナ

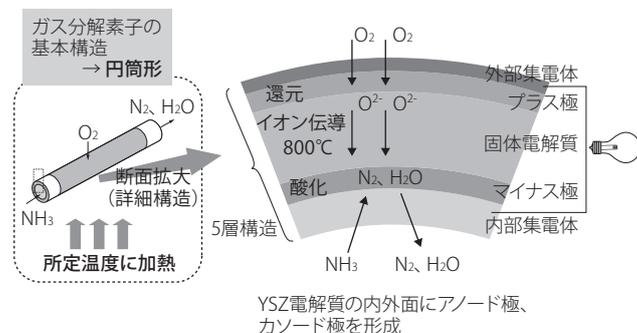


図2 ガス分解素子の基本構造

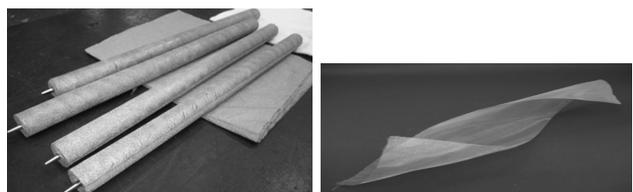
ノニッケル粒子の集合体である。また、固体電解質にはイットリウム安定化ジルコニアセラミックス(YSZ)を用いた。カソード触媒にはランタンストロンチウムマンガン酸化物(LSM)を、カソード集電体にはAgコートニッケル多孔体をそれぞれ適用した。また、除害性能に大きく影響するアノード触媒には比較のため、市販の平均粒径2ミクロンの球状ニッケル粉末を、アノード集電体にはニッケルメッシュをそれぞれ用いて比較評価を行った。

2-2 アンモニア除害装置とアンモニアガス分解評価 作製したアンモニアガス分解モジュールを集合し、アンモニア除害装置に組み込んだ。除害装置には20%濃度で残部が窒素のアンモニアガスを所定量通気し、出口側に設けたアンモニアガス検知器、あるいは所定量をガスバックにサンプリングしアンモニア検知管にて濃度測定を行った。

2-3 モジュールの分析 アンモニア除害後のアノード触媒層の分析はガス分解モジュールをクロスセクションポリリッシャー(CP)で断面加工後、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

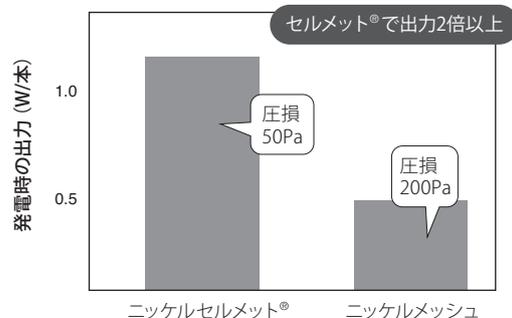
3. 結果と考察

3-1 ガス分解モジュールの基礎特性 試作したガス分解モジュールの基礎特性評価を行った。アンモニア排ガスはアノード集電体に通気されるが、ガス分解除害装置としてはガス分解モジュールへ排ガスを通気する際の圧力損失はなるべく小さいものの方が好ましい。図3にアノード集電体としてセルメット®を用いた場合とニッケルメッシュを用いた場合の圧損測定結果を示す。充填する金属量は同条件とした結果であるが、図から明らかなようにセル



ニッケルセルメット®

ニッケルメッシュ



セルメット®により高出力が得られることが判明

図3 アノード集電体の比較評価

メット®を用いた方は圧損が小さく、結果的にアンモニアガスが効率よく処理され、モジュール1本あたりの出力が高まったことが確認された。別途行ったガスフローのシミュレーションでもセルメットの低圧損特性が確認されており本件の様な排ガス処理におけるガス拡散層としては有効な材料と考えられた。一方、図4にはアノード触媒原料としてニッケル粉末種を変えた条件でのガス分解モジュール出口でのアンモニア濃度測定結果を示す。アノード触媒層の形成は最終的に還元処理を行うことから金属酸化物としてアノード触媒層に添加した後、還元して使用することが多い。しかし、我々は二次粒子の形状まで考慮し特徴的な形状を示す金属粉末としてアノード触媒層に添加することとした。すなわちチタンレドックス法で作製したニッケル粒子は一次粒子が～100nmと小さく、二次粒子が鎖状に繋がった形状を示す特徴がある。触媒となるニッケル金属とYSZ電解質の混合物であるサーメットアノードでは電子伝導がニッケル金属を、酸素イオン伝導がYSZ電解質を通じてそれぞれなされるため電子伝導を高めるにはニッケル同士が繋がった構造であることが望ましいと考えられた。そこでYSZ粉末とニッケル金属粉末を混合しペースト化した後、YSZ固体電解質膜へ塗布し焼結させた後、初期に還元ガスを流しニッケルの酸化物表面を還元することで気孔を形成し、アノード触媒層を作製した。実験に用いたニッケル粉末のBET法による比表面積は市販球状粉末（平均粒径2ミクロン）が0.3m²/g、鎖状ニッケルが17m²/gであつ

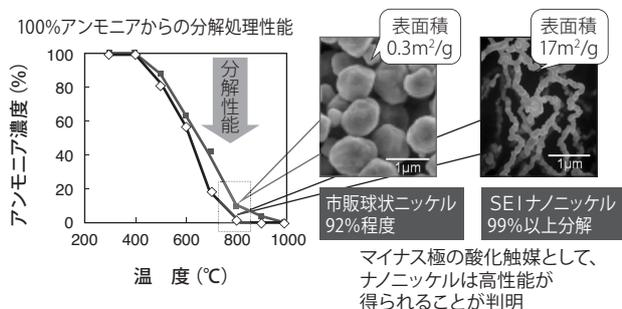


図4 アノード触媒性能の比較評価

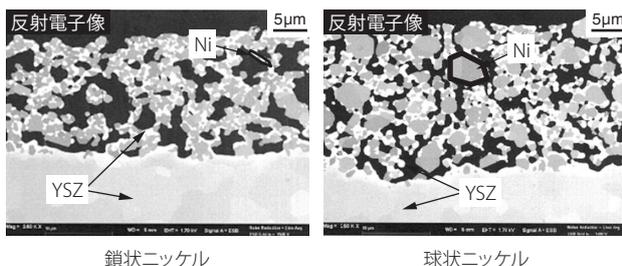


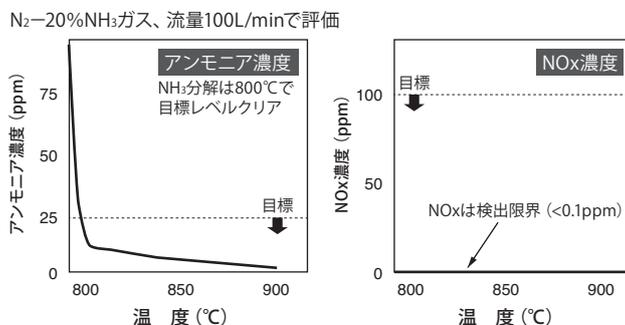
図5 アノード触媒層の断面観察

た。図4からも同じ温度で比較すると出口アンモニア濃度は明らかに鎖状ニッケル適用品の方が低下する事が確認された。評価後のアノード触媒層断面観察を行ったところ、図5に示すように鎖状ニッケル適用品は触媒層中でニッケルが微細且つ均一に分散しているが、球状ニッケル適用品ではニッケルの粗大粒が所々に認められ分散性も悪かった。このニッケルの分散状態の違いによりアンモニア分解挙動が異なったものと考えている。

3-2 アンモニア除害装置の組立と除害評価 ガス分解モジュールを所定本数集合し、加熱用のセラミックヒーター中に配置して写真1に示すようなアンモニア除害装置を組み立てた。アンモニアガスの分解評価として20%アンモニアガスを100L/minの流量で除害装置に投入し、安定させた後、出口側でのアンモニアおよびNOx濃度を測定した。アンモニアガスの分解時はガス分解モジュール内での電流発生を優先させるためカソード/アノード間を短絡させた状態で試験を行った。その結果、図6に示したようにおよそYSZ電解質にとって好適な動作温度である800°Cで目標25ppm以下まで除害出来ているこ



写真1 アンモニア除害装置の外観



出口濃度でアンモニア除害を確認。NOxは発生せず

図6 アンモニア除害装置を用いたアンモニア除害実験の結果

とを確認した。さらに、懸念されたNO_x発生は900℃以上でも起こらず、さらにCO₂も発生しないことから環境に優しい除害装置であることが実証できた。実排ガスについても同様に除害が可能であることを確認している。本実験ではアンモニアの除害を優先させるため電流消費型での運転を行ったが、今後はより低温での動作を可能とし、さらに分解と同時に高い出力が得られるよう、中温型電解質と触媒の開発も進めていく。

4. 結 言

従来にない燃料電池の原理を利用したアンモニア除害装置を開発し、NO_xやCO₂を発生しない環境に優しい除害装置であることを実証した。

用語集

※1 燃料電池

主に水素と酸素の反応によって電力を取り出すクリーンな電池。

※2 アノード

外部回路へ電子が流れ出す電極でマイナス極。

※3 カソード

外部回路から電子が流れ込む電極でプラス極。

参 考 文 献

- (1) 昭和化学株式会社、化学物質等安全データシート、MSDS.01286250 (2009)
- (2) 稲澤信二、真嶋正利 ほか、SEIテクニカルレビュー第177号、14 (2010)
- (3) 稲澤信二、真嶋正利 ほか、表面技術53、694 (2002)
- (4) 環境調和型めっき技術、93、日刊工業新聞社 (2004)
- (5) 稲澤信二、真嶋正利 ほか、表面技術、55、741 (2004)

執 筆 者

真嶋 正利* : エレクトロニクス・材料研究所
グループ長 博士 (エネルギー科学)
エネルギーデバイス、環境材料の開発に従事



平岩 千尋 : エレクトロニクス・材料研究所
山口 篤 : エレクトロニクス・材料研究所 主査
福永 篤史 : エレクトロニクス・材料研究所
粟津 知之 : エレクトロニクス・材料研究所 主幹
上田登志雄 : 半導体技術研究所 グループ長
西塚 幸司 : 半導体技術研究所 博士 (工学)
三橋 史典 : 半導体技術研究所
倉本 敏行 : 生産技術部

* 主執筆者