

固体酸化物電解セルを用いたバイオガスからの高純度水素製造

山田 宏幸* 横田 洋* 野口 学*
清水 駿助* 嘉藤 徹**

Production of High-purity Hydrogen from Biogas using Solid Oxide Electrolysis Cells

by Hiroyuki YAMADA, Hiroshi YOKOTA, Manabu NOGUCHI, Shunsuke SHIMIZU, & Tohru KATO

A novel energy-saving process for producing high-purity hydrogen has been developed. Pretreated biogas, such as by desulfurization, is fed into the anode side of solid oxide electrolysis cells, while steam is fed into the cathode side of the same. High-purity hydrogen becomes produced by electrolysis at a temperature exceeding 700 °C. Performance test results indicated the effectiveness of this process which was confirmed to be capable of producing hydrogen by low-voltage electrolysis. The configuration of this process is simple and various biogas from various biomass sources could be used for producing hydrogen. This process can be also applied at facilities which produce various low-grade reductive gases.

Keywords: Hydrogen production, Biomass, Biogas, Solid oxide electrolysis cell, Steam reforming, Steam electrolysis, Digestion gas, Gasification of biomass, SOHG

1. はじめに

水素エネルギー利用技術は地球温暖化対策の切り札として大きく期待されている。なかでも、クリーンな水素を燃料として、高効率で発電することができる燃料電池が期待を集めている。

水素を燃料とする燃料電池、特に固体高分子型燃料電池 (PEFC) では、電極触媒の被毒を防ぐため、水素中の一酸化炭素 (CO) は通常 10 ppm 以下まで低減させることが要求されている。一般の水素の製造法としては、天然ガス等の化石燃料を改質・精製する水蒸気改質方法が用いられる。このシステムは原料ガスの脱硫、水蒸気改質、CO 変成、ガス精製の 4 工程で構成される。この方法では CO 変成設備及び圧力スイング吸着分離 (PSA) 等の水素精製設備が不可欠で、より高効率化が課題になっている。燃料電池の普及が期待されるなかで、これまで以上に、高効率・低コストで、二酸化炭素 (CO₂) 排出

の少ない水素製造システムの開発が望まれている。

一方、再生可能エネルギーとして、バイオマス資源のエネルギー利用が注目され、バイオマスのガス化プロセスやメタン発酵プロセス等が開発されている。これらのバイオマスを利用しやすいエネルギー形態へ転換するプロセスで生成されるバイオガスは、燃料としてはメタン等の炭化水素や CO、H₂ などのガスが含まれるが、CO₂ や水分を多量に含む低品位燃料として得られる場合が多い。バイオガスからの不必要な成分の除去と高品質化が課題となる。

これらの問題を解決するために、当社と (独) 産業技術総合研究所は、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援を受けて、2003 年から共同で、固体酸化物電解セルを用いたバイオガスなどの低品位ガスからの水素製造プロセス (SOHG: Solid Oxide Hydrogen Generator) の開発を進めてきた^{1, 2)}。以下に、本プロセスの特長と実証試験の結果について述べる。

2. 固体酸化物電解セルの仕組み

従来の高温水蒸気電解セル (図 1, a) は、通常、酸化物イオン (O²⁻) 伝導性をもつイットリア安定化ジルコニア (YSZ: Ytria Stabilized Zirconia) などの固体酸化物電解質材料を隔膜として用い、電解質膜の両面に

* コーポレート 技術・研究開発管理室 研究開発グループ 工学博士

** (独) 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 主任研究員 工学博士

化学工学会第 73 年会要旨集, 2008 年 3 月
2008 FUEL CELL SEMINAR, 2008 年 10 月 (一部加筆)

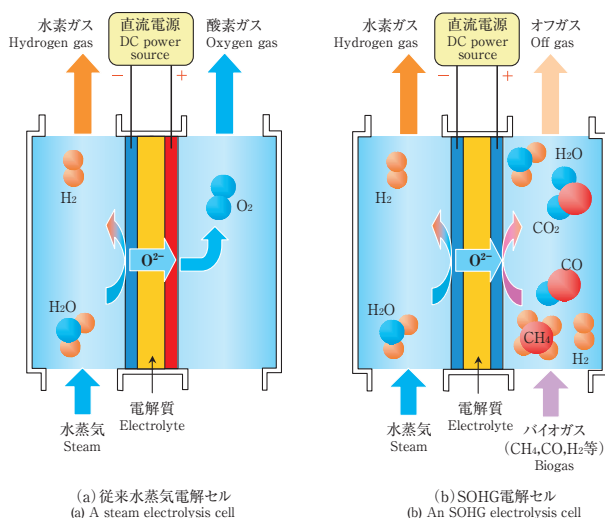
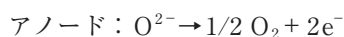
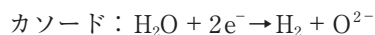


図1 固体酸化物電解セルの仕組み
Fig. 1 Structure of solid oxide electrolysis cells

積層した多孔質電極から構成される。高温水蒸気電解では、カソードで水が電気分解されて水素ガスと酸化物イオン (O^{2-}) が生成する。酸化物イオンはアノード側に移動し、電子を放出して酸素ガスが生成される。電極反応は以下ようになる。通常、酸化物イオン伝導度が大きくなる $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、電解電圧 $1.0 \sim 1.5 \text{ V}$ 程度で電解される。



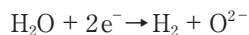
カソード側は水素が生成するため還元雰囲気になり、アノード側は酸素が生成して酸化雰囲気となるため、カソード電極には還元雰囲気安定なニッケルとYSZの複合材 (Ni-YSZサーメット)、アノード電極には、酸化雰囲気安定な導電性酸化物が用いられる。

これに対比して、本水素製造プロセスの固体酸化物電解セルの原理を図1, bに示す。電解セルは固体酸化物電解質薄膜の両面にNi-YSZサーメット多孔質電極を積層した3層構造である。

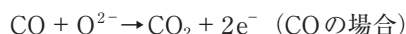
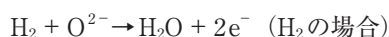
電解セルのアノードガスとしてバイオガス (H_2 , CO , CH_4 など) を供給し、カソードには水蒸気を供給する。電解セルの両電極間に直流電圧を印加することで、電解セルのカソード側で水蒸気が電気分解され、水素ガスと酸化物イオン (O^{2-}) が生成する。生成した酸化物イオンは電解質膜を通過してアノード側に移動し、バイオガスと反応して CO_2 と H_2O となる。

SOHG電解セルの電極反応を次に示す。

カソード：



アノード：



本プロセスでは、カソード側、アノード側とも還元雰囲気となり、両極ともNi-YSZサーメットが用いられる。カソードとアノード反応を合わせた全体反応は、 H_2 , CO , CH_4 などの還元性ガスと水蒸気の反応であり、 CO ではシフト反応、 CH_4 では改質反応に相当する。シフト反応は 800°C より低温で、改質反応では 600°C より高温で必要な熱量が供給されれば自発的に生じる。すなわち、 H_2 , CO , CH_4 などの還元性ガスをアノードに導入することで、適度な温度域で必要な熱量が供給されれば電解電圧を印加しなくとも、理論的にはカソードでの水の電気化学的な分解による水素製造ができる。しかし、単位面積あたりの水素生成量はわずかであり、実用的な生成量を得るには、電子及び酸化物イオンの移動速度、両極での反応速度を大きくするために、外部から電圧を印加して電解する必要がある。ただし、通常の水蒸気電解に比べて、大幅に小さい電圧で電解でき、変換効率も高くなる。

このように、緻密な電解質膜を介して、電解セルのカソード側で水素ガスと水蒸気の混合ガスが発生し、原理的にはアノード側の CO 等がカソード側で生成される水素に混入しないため、カソード側で水蒸気を除去することで、高純度の水素ガスを容易に得ることができる。本プロセスを全体からみれば、バイオガスのような還元性ガスのもつ化学エネルギーを水素エネルギーに転換する技術であり、生成される水素ガスは還元性ガスと直接接触することなく電解質膜で分離されているので、高純度の水素として得られ、しかも高効率なプロセスである。

3. SOHG水素製造プロセスの説明

図2にSOHG水素製造プロセスの概要を示す。本水素製造プロセスは、図2に示したように、バイオマスのガス化プロセスやメタン発酵プロセスで生成されたバイオガスを、脱硫や改質などの前処理を介し、SOHG電解セルアノード側に、カソード側に高温水蒸気 (700°C 以上) を導入して電解し、生成した水素と水蒸気の混合ガスから水蒸気を除去して、高純度水素を得るものである。図2の高純度水素製造装置の前処理装置と電解セルが本研究開発の範囲である。本研究開発は、バイオガスに含まれる硫化水素などの被毒ガスの除去、メタンなどの改質条件の影響などを把握するとともに、本プロセス用の電

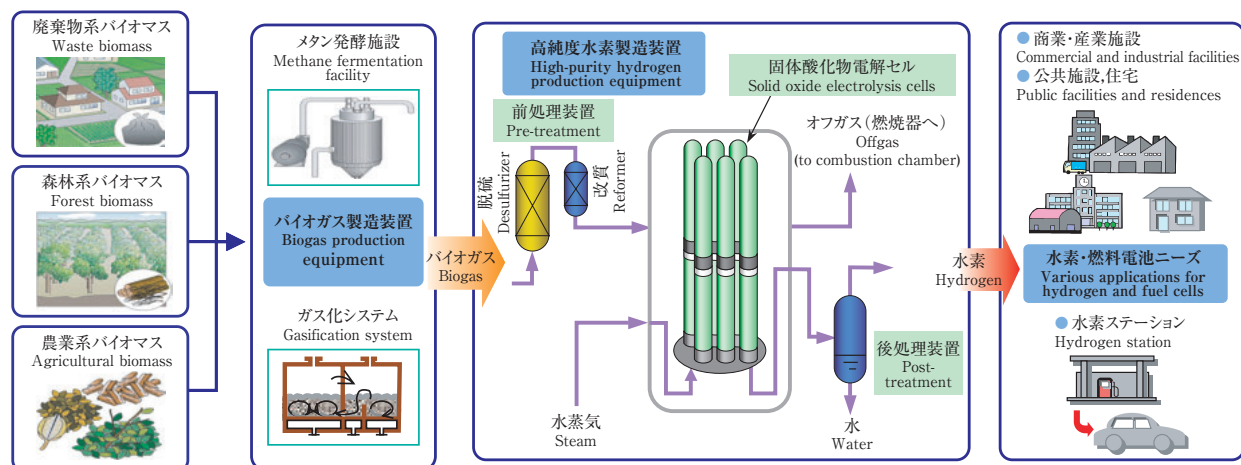


図2 SOHG水素製造プロセスの概要
Fig. 2 Flow of SOHG hydrogen production process

解セル及びスタックの開発を行ってきた。本稿では、SOHG電解セルの試作と実証試験について報告する。

以下に本技術の特長を列挙する。

- (1) 電解セルに固体酸化物電解質を利用した水素製造プロセスである。従来法のCO変成反応，分離精製プロセス（PSA等）が省略できるため，システムがシンプルで，トータルのエネルギー変換効率が高い。
- (2) 電解セルからのカソードガスは水素と水蒸気だけであり，水蒸気を分離することにより，高純度な水素が得られる。
- (3) アノード反応は酸化物イオンと燃料の電気化学的反応のため，水分を含む低カロリーのバイオガスも，水蒸気電解電圧の低減に利用できる。
- (4) 酸化性ガスを扱わないため，プロセスが700～800℃の温度でも，電解セルに低コスト材料が使用でき，装置が経済的である。
- (5) CO₂が高濃度で排出されるため分離・回収が容易である。

4. 試験と考察

4-1 セルの試作

SOHG電解セルは，先に述べたように固体酸化物電解質膜の両面にNi-YSZサーメット多孔質電極を積層した3層構造が基本となる。今回，電解質膜をできるだけ薄膜化するために，支持体にNi-YSZサーメット多孔体を用い，これに強度を持たせ，その上に3層構造を形成させる構造とした。また，管状セルを試作するため，支持体を管状に成型した多孔質基体管を用いることとした。

SOHG電解セルは，電解質膜の緻密性と電極のガス拡散性及び電気導電性が要求されるため，セルの多孔質基体管の細孔を形成するための添加剤と焼結条件を調整し，基体管の細孔構造の最適化を行った。次に，この基体管を用いて，電極層及び電解質層を成膜し，電解セルの試作を行った。

4-1-1 基体管の試作

写真1に押し出し成型で試作した基体管の写真を示す。ガス拡散性と電気導電性の両立を図るため，基体管の細孔径分布と空隙率及び導電率を評価し，細孔を形成するための添加剤と焼結条件を調整した。

水銀ポロメータで測定した細孔径容積分布の一例を図3に示す。細孔モード径は約0.4 μm，算出された空隙率が35%程度である。

また，最適化したセル基体管製造条件で片端閉止型基体管を試作した。写真2に試作した片端閉止型基体管を



09-02 01/222

写真1 試作した両端開放基体管
Photo 1 Support tubes of SOHG cells (both-end open type)

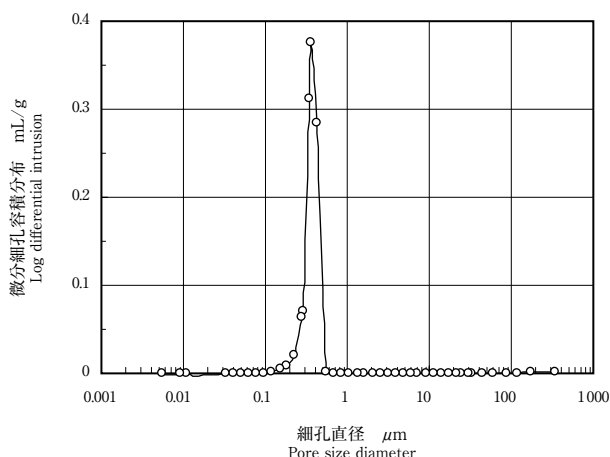


図3 基体管細孔分布
Fig. 3 Pore size of a support tube

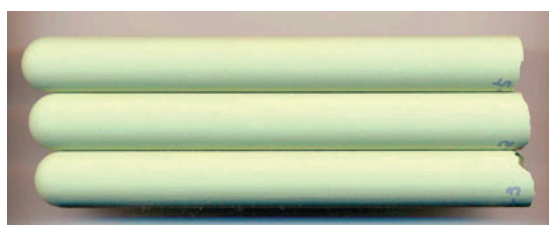


写真2 試作した片端閉止基体管
Photo 2 Support tubes of SOHG cells (one-end closed type)

示す。成形した基体管は空気雰囲気中での仮焼，本焼結及び水素雰囲気での還元などの工程を経て，多孔質構造となる。還元した基体管の細孔径容積分布を測定し，細孔構造をSEMで観察した。押出しで成形した円筒形両端開放型セル基体管とほぼ同じ細孔構造になっており，成形方法による構造の違いが見られなかった。

4-1-2 セル電極と電解質の成膜

SOHG電解セルは基体管の上に内側電極，電解質，外側電極の順に各層を塗布，焼成などの工程を経て試作した。

写真3，4に成膜した両端開放型セル及び片端閉止型セルを示す。写真5，6には片端閉止型セルの断面SEM写真，電解質表面SEM写真をそれぞれ示す。断面，表面SEM写真から観察すると，電解質膜は約13 μmの緻密膜になっていることが分かる。また，内外電極層は多孔質構造になっており，外側電極層は厚さが約40 μmであることが確認できた。また，電極と電解質膜の界面の接合状態も良好であり，界面はく離等の問題も見られなかった。以上，多孔質基体管・電極，緻密な電解質膜で構成される電解セルを試作できたことを確認した。



写真3 成膜した両端開放型セル
Photo 3 SOHG cells (both-end open type)

09-02 03/222

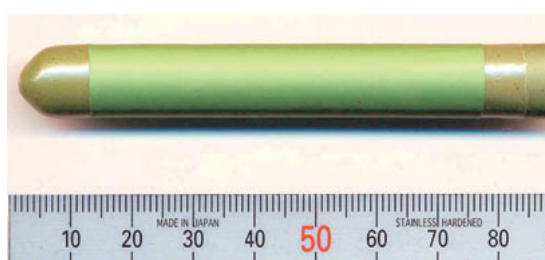


写真4 成膜した片端閉止型セル
Photo 4 An SOHG cell (one-end closed type)

09-02 04/222

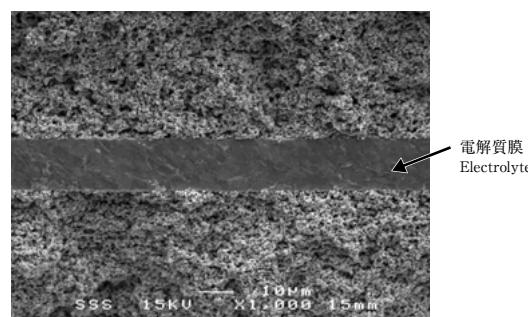


写真5 セルの断面SEM写真
Photo 5 Cross section of the cell

09-02 05/222

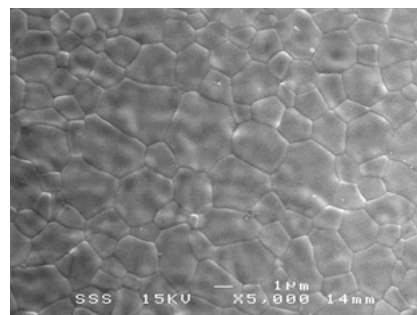


写真6 セル電解質表面SEM写真
Photo 6 Surface of electrolyte on the cell

09-02 06/222

4-2 模擬ガスによる電解試験

4-2-1 電解試験条件

試作した電解セルの電極に集電用リード線を焼付け、ガラスシールでセルをガス供給配管(セル支持管)に接続した。電気炉でセルを試験温度に加熱し、セルのカソード側に水蒸気と水素の混合ガスを、アノード側に燃料ガスとして水素、メタン及びバイオガスの改質ガス(平衡組成の模擬ガス)を導入した。バイオガスは消化ガス(digestion gas: CH₄ 60%, CO₂ 40%)を代表例とした。

表1のガス条件でセルの電解特性の評価を行った。

電解試験に用いたセルの電極面積は25 cm²である。試験温度は730℃とした。

4-2-2 電解試験結果

図4に各ガス条件における電解試験の結果を示す。水素ガス、メタン及び消化ガスの改質ガス、いずれのガス条件でも、電流密度320 mA/cm²程度で電解電圧が0.4 V以下で電解でき、低電圧水蒸気電解を確認できた。また、

表1 試験条件(流量: sccm)

Table 1 Test conditions (flow rate: sccm)

電極 Electrode	ガス Gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O(g)
アノード Anode	H ₂	120	-	-	-	3
	CH ₄ S/C=3	90	1	15	11	44
	CH ₄ S/C=2	82	2	18	7	21
	バイオガス Biogas S/C=3	75	0.5	20	19.5	45
	バイオガス Biogas S/C=1.5	62	2	26	12	18
カソード Cathode	水蒸気 Steam	20	-	-	-	100

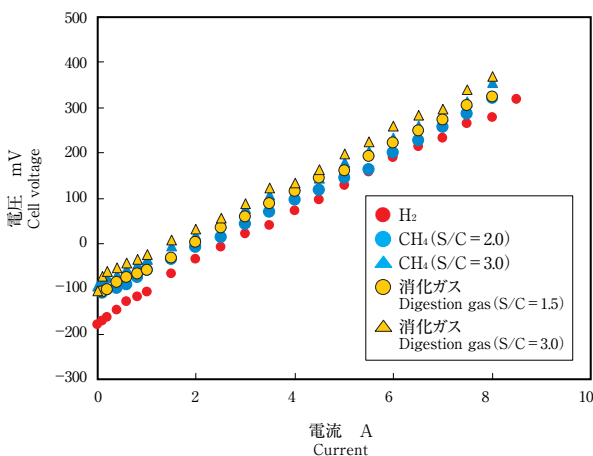


図4 セルの電流電圧特性

Fig. 4 Current-voltage characteristics of a cell

セル出口ガス分析の結果、カソード側に水素の生成とアノード側に燃料ガスの消費を確認できた。

同じ電解電流においては、水素ガスより、改質ガスの電解電圧が約100 mV高いことが明らかになった。これは改質ガス中により多くの水蒸気が含まれており、アノード側とカソード側の酸素分圧の比が相対的に小さくなるため、マイナスの開回路電圧も小さくなり、その分電圧上昇につながると考えられる。本試験結果により、アノード側の水蒸気の低減が電解性能向上に有効であることが示唆された。

図5にアノードガスに水素を使用した場合の電解特性のガス組成依存性を示す。アノードガス利用率が90%以上になっても、電解電圧の急激な上昇は見られなかったが、カソードでの水蒸気利用率が75%以上になると、電解電圧が急激に上昇することがわかった。これは、水蒸気の電極への拡散供給が律速となり、電解電圧が大幅に上昇したと考えられる。

4-3 セル内部改質電解試験

電解セルのオーム抵抗や反応抵抗に起因する過電圧分の電力は熱として放出される。一方、バイオガス中のメタンの熱分解による炭素析出を防ぐため、図2に示している本プロセスでは、メタンの水蒸気改質器を電解装置の上流側に設けている。メタンの水蒸気改質反応は吸熱反応で、外部から熱を供給する必要がある。ここで、もしメタンの水蒸気改質反応を電解セル内部で行うことができれば、電解セルの発熱で改質反応の吸熱を補うことができ、装置もシンプルとなる。そこで、セル基体管によるメタンの水蒸気改質及びセル内部改質電解試験を試み

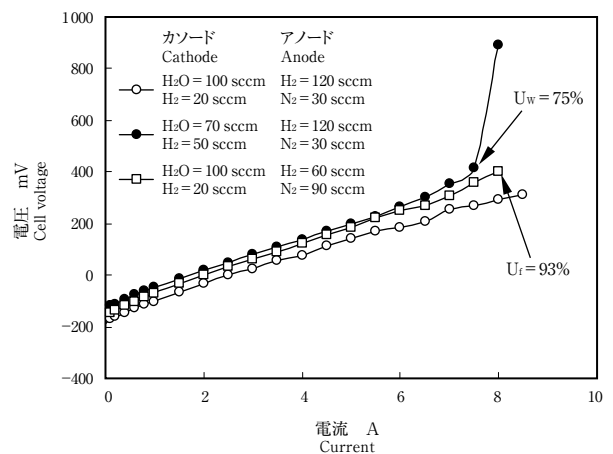


図5 電解特性のガス組成依存性

Fig. 5 Dependence of current-voltage characteristics on inlet gas concentrations

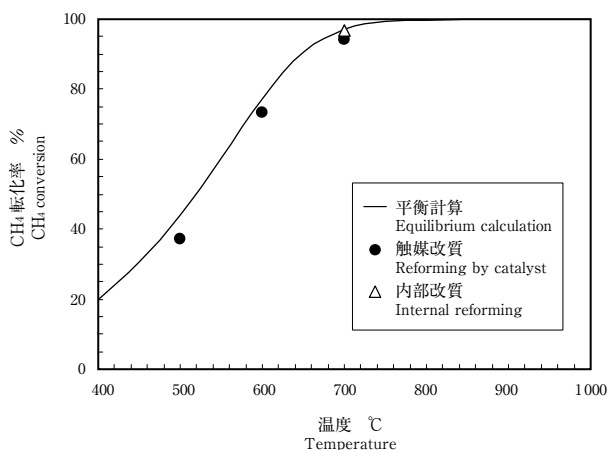


図6 セル基体管による内部改質

Fig. 6 Internal reforming within a support tube

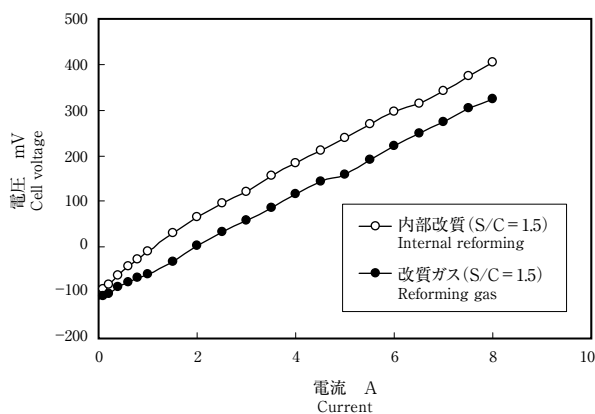


図7 内部改質電解特性

Fig. 7 Current-voltage characteristics with internal reforming

た。図6にセル基体管によるメタンの水蒸気改質試験結果を示す。改質試験から、セル電極だけでも改質触媒と同程度の転化率が得られることを確認した。更に、図7に消化ガス (S/C = 1.5) のセル内部改質電解試験の結果を示す。電解特性の測定とガス分析の結果、セル電極で内部改質しながら電解できることが判明した。ただし、改質模擬ガスに比べ、内部改質の場合、電解電圧が約80 mV増加した。

4-4 セルスタックの試作と電解試験

本プロセスの実証試験に向けて、電解セルスタックを試作し、燃料ガスとして、水素、模擬ガス及び小型バイオガス発生装置で発生させた実ガスを用いた電解実証試験を実施した。木炭を試料として発生させた実ガス組成の代表例を表2に示す。

写真7に7本のセルで構成したセルスタックを示し、

表2 バイオガス実ガスの組成

Table 2 Compositions of biogas

H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ S
34.7%	0.4%	27.1%	34.8%	2.5%	40 ppm

写真8に試作した電解セルスタック反応器の外観写真を示す。

電解試験の結果、セルスタックの低電圧電解及び実ガスからの水素製造を実証した。図8に燃料が水素ガスの場合のスタック電流電圧特性例を示す。単セル当たりの性能は電解電圧0.49 Vで、電流密度380 mA/cm²を達成した。また、セル接続リード線の抵抗が全体の約半分を占めており、集電やセル接続部の抵抗低減が電解性能の



09-02 07/222

写真7 試作したセルスタック

Photo 7 A cell stack with 7 cells



09-02 08/222

写真8 試作した電解セル反応器

Photo 8 A reactor of the cell stack

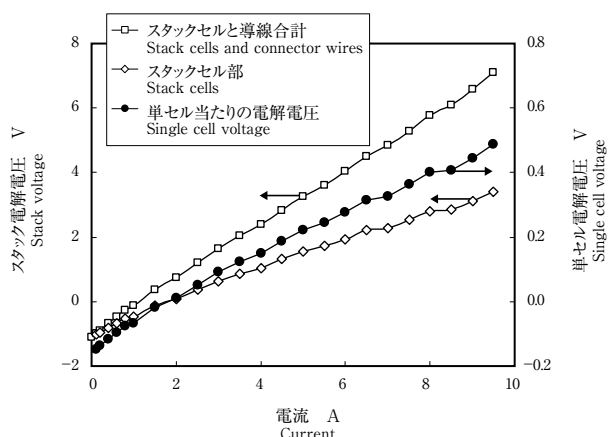


図8 電解セルスタックの電流電圧特性
Fig. 8 Current-voltage characteristics of the cell stack

向上に重要であることが示唆された。実ガスでは、電流密度 300 mA/cm^2 において、改質模擬ガスに比べ、約 140 mV の電圧上昇が見られた。

5. おわりに

本研究開発では提案した固体酸化物電解セルを用いたバイオガスからの水素製造プロセスの有効性を実証できた。単セルでは、 $730 \text{ }^\circ\text{C}$ で燃料利用率 50% 、水蒸気利用率 60% 、電解電圧 0.4 V 以下で電流密度 320 mA/cm^2 を達成した。小型電解スタックでは、燃料が水素ガスの場

合、単セル当たりの性能は電解電圧 0.49 V で、電流密度 380 mA/cm^2 を達成した。

また、電解電圧が少し増えるがセル電極で内部改質しながら電解できることも示した。

本プロセスは簡易なシステム構成で高純度水素が製造できる特長を有しており、特に、発生地域が分散し、形状・性状が多様なバイオマス資源に適していると思われる。また、バイオマスに限らず、色々な低品位の還元性ガスが発生するところにも適用できると考えられる。

今後、本研究開発の成果を基に、更なる性能向上と装置化のための要素技術開発を進めつつ、製品としての実用性を見極める。

謝 辞

本研究は (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けて、(独) 産業技術総合研究所と共同で実施したものである。関係各位に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) M. Amano, H. Shirahama, T. Honda, L. T. Nguyen, H. Yamada, A. Negishi, K. Nozaki, K. Kato, M. Yoshihara, T. Kato, "Solid oxide electrolysis cells for producing pure hydrogen from low calorie gas", 15th World Hydrogen Conf. CD-ROM, 2004. 6.
- 2) T. Kato, T. L. Nguyen, M. Amano, H. Shirahama, A. Megishi, K. Kato, K. Nozaki, T. Honda, K. Sugano, C. Saito, H. Yamada, S. Hamada, "Production of pure hydrogen from low calorie gas by using solid oxide electrolysis cells" 2005 FUEL CELL SEMINAR, CD-ROM, 2005. 11.