

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-56153

(P2019-56153A)

(43) 公開日 平成31年4月11日(2019.4.11)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C 2 5 B	9/08	(2006.01)	C 2 5 B	9/08		4 G 1 4 0	
C 2 5 B	1/02	(2006.01)	C 2 5 B	1/02		4 K 0 1 1	
C 2 5 B	1/00	(2006.01)	C 2 5 B	1/00	Z	4 K 0 2 1	
C 2 5 B	11/04	(2006.01)	C 2 5 B	11/04	Z		
C O 1 B	3/38	(2006.01)	C O 1 B	3/38			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-181863 (P2017-181863)
 (22) 出願日 平成29年9月22日 (2017.9.22)

(71) 出願人 504258527
 国立大学法人 鹿児島大学
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100168114
 弁理士 山中 生太
 (74) 代理人 100133592
 弁理士 山口 浩一
 (74) 代理人 100162259
 弁理士 末富 孝典
 (72) 発明者 平田 好洋
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

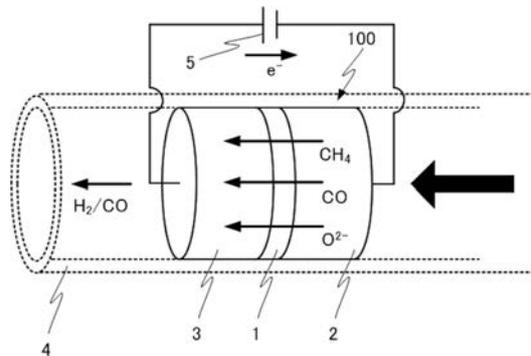
(54) 【発明の名称】 電気化学反応器、燃料ガスの製造システム及び燃料ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】炭素の析出を抑えつつ、高効率で燃料ガスが得られる電気化学反応器、燃料ガスの製造システム及び燃料ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】電気化学反応器 100 は、ニッケル、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される第 1 の金属を含有するカソード 2 と、ルテニウム又はコバルトである第 2 の金属を含有するアノード 3 と、カソード 2 とアノード 3 との間に介在し、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜 1 と、を備え、カソード 2 に向けて、酸素を含む酸化剤ガス及びバイオガスが供給される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ニッケル、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される第 1 の金属を含有するカソードと、

ルテニウム又はコバルトである第 2 の金属を含有するアノードと、

前記カソードと前記アノードとの間に介在し、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、

を備え、

前記カソードに向けて、酸素を含む酸化剤ガス及びバイオガスが供給される、電気化学反応器。

10

【請求項 2】

前記第 1 の金属は、

ニッケルであって、

前記第 2 の金属は、

コバルトである、

請求項 1 に記載の電気化学反応器。

【請求項 3】

前記酸化剤ガスは、

空気であって、

前記バイオガスに含まれるメタンのモル数と、前記バイオガス及び前記空気それぞれに含まれる酸素のモル数及び二酸化炭素のモル数の合計との比が、

20

1 : 0.9 ~ 1.1 である、

請求項 1 又は 2 に記載の電気化学反応器。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電気化学反応器と、

前記カソードに向けて、前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを供給する供給部と、

を備える、燃料ガスの製造システム。

【請求項 5】

前記カソードと前記アノードとの間にパルス電圧を印加する印加部をさらに備える、

請求項 4 に記載の燃料ガスの製造システム。

30

【請求項 6】

前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを保持する保持部をさらに備え、

前記供給部は、

前記保持部に保持された前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを前記カソードに向けて供給する、

請求項 4 又は 5 に記載の燃料ガスの製造システム。

【請求項 7】

ニッケル、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される第 1 の金属を含有するカソードと、ルテニウム又はコバルトである第 2 の金属を含有するアノードと、前記カソードと前記アノードとの間に介在し、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する多孔

40

質の電解質膜と、を備える電気化学反応器を用いた燃料ガスの製造方法であって、

前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する印加ステップと、

前記カソードに向けて、酸素を含む酸化剤ガス及びバイオガスを供給する供給ステップと、

を含む、燃料ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気化学反応器、燃料ガスの製造システム及び燃料ガスの製造方法に関する

50

【背景技術】

【0002】

日本国内では、1年間に約150億Nm³の水素が石油関連及びアンモニア製造関連等の工業用途に利用されている。近年の水素エネルギーの利用拡大に応じて、水素市場のさらなる拡大が予想される。

【0003】

現在使用される水素の90%は、化石燃料のナフサを水蒸気改質して製造されている。ナフサの原料である原油の供給力は相対的に低下しつつある。さらに、大気中の二酸化炭素の削減が世界的動向となっている。

【0004】

低炭素社会をめざして、食物残渣、焼酎残滓、家畜排泄物及び下水汚泥等からメタン菌によるメタン発酵で発生するバイオガスの利用が注目されている。バイオガスは主にメタン60%及び二酸化炭素40%からなる混合ガスである。バイオガスの燃焼で生成する熱エネルギー及びバイオガスの改質で得られる水素ガスの利用は、原油等の化石燃料の消費量を抑制し、温室効果ガスである二酸化炭素の排出量を抑制する。

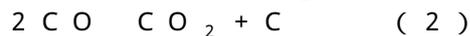
【0005】

メタン(CH₄)及び二酸化炭素(CO₂)を反応させることで生成する水素(H₂)及び一酸化炭素(CO)は種々の燃料として利用できる。電極での酸化還元反応を利用して、CH₄及びCO₂を含むガスからH₂ガス及びCOガスを含む燃料ガスを合成する方法として、ニッケル(Ni)等の金属触媒を用いたCH₄のドライリフォーミングがある。



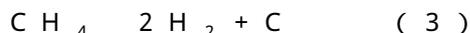
【0006】

例えば、Ni触媒を用いたドライリフォーミングでは、600未満では(2)式に示すように、COからCO₂及び炭素(C)が生成する不均化反応が起こる。



【0007】

一方、高温下では、(3)式に示すように、CH₄の熱分解が進行し、析出する炭素がNi触媒を覆う。このため、触媒能が時間の経過とともに低下する。また、析出した炭素によるガス閉塞が起こることがある。



【0008】

このように、バイオガスのドライリフォーミングでは、CO不均化反応及びCH₄熱分解による炭素の析出が電気化学反応器の耐久性に大きな影響を及ぼす。

【0009】

特許文献1には、カソード及びアノードにルテニウム(Ru)-ガドリニウム(Gd)固溶セリア(GDC)複合体を用いた電気化学反応器で、CH₄及びCO₂を含むガスをドライリフォーミングし、H₂を合成する技術が提案されている。特許文献1によれば、当該電気化学反応器は、炭素の析出を抑制しつつ、400~800で模擬バイオガスのドライリフォーミングを促進した。

【0010】

また、非特許文献1には、Ni-GDC複合体を用いたカソード、Ru-GDC複合体を用いたアノードを備える電気化学反応器が開示されている。この電気化学反応器にバイオガスとCO₂との混合ガスを供給したとき、出口ガス割合が80%を超えるH₂-CO混合燃料が24時間にわたり連続して生成した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】国際公開第2009/157454号

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

【非特許文献1】Yoshihiro Hirata、外4名、「Hydrogen formation from a real biogas using electrochemical cell with gadolinium-doped ceria electrolyte」、Ceramics International、2017年、43、3639-3646

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

特許文献1に開示された電気化学反応器においては、高温（700～800）では、出口ガス流量が増加し、十分なH₂生成速度が得られたが、600では出口ガス流量が比較的少なく、H₂生成速度が低下した。また、非特許文献1に開示された電気化学反応器では、H₂-CO混合燃料が高効率で得られるものの、特に600～700でカソードに析出した炭素が観察された。

10

【 0 0 1 4 】

このため、炭素の析出をさらに抑えつつ、高効率でH₂-CO混合燃料が得られるように電気化学反応器のさらなる改良が求められている。また、特許文献1及び非特許文献1に開示された電気化学反応器はいずれもRuを用いている。地球に存在するRuの量は、Ni等よりはるかに少ないため、RuはNi等よりも高価である。このため、電気化学反応器の製造及び維持のためのコスト面でも改善の余地がある。

20

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、炭素の析出を抑えつつ、高効率で燃料ガスが得られる電気化学反応器、燃料ガスの製造システム及び燃料ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明の第1の観点に係る電気化学反応器は、
ニッケル、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される第1の金属を含有するカソードと、
ルテニウム又はコバルトである第2の金属を含有するアノードと、
前記カソードと前記アノードとの間に介在し、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、
を備え、
前記カソードに向けて、酸素を含む酸化剤ガス及びバイオガスが供給される。

30

【 0 0 1 7 】

この場合、前記第1の金属は、
ニッケルであって、
前記第2の金属は、
コバルトである、
こととしてもよい。

40

【 0 0 1 8 】

また、前記酸化剤ガスは、
空気であって、
前記バイオガスに含まれるメタンのモル数と、前記バイオガス及び前記空気それぞれに含まれる酸素のモル数及び二酸化炭素のモル数の合計との比が、
1：0.9～1.1である、
こととしてもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明の第2の観点に係る燃料ガスの製造システムは、
上記本発明の第1の観点に係る電気化学反応器と、

50

前記カソードに向けて、前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを供給する供給部と、
を備える。

【0020】

この場合、上記本発明の第2の観点に係る燃料ガスの製造システムは、
前記カソードと前記アノードとの間にパルス電圧を印加する印加部をさらに備える、
こととしてもよい。

【0021】

また、上記本発明の第2の観点に係る燃料ガスの製造システムは、
前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを保持する保持部をさらに備え、
前記供給部は、

10

前記保持部に保持された前記酸化剤ガス及び前記バイオガスを前記カソードに向けて供給する、

こととしてもよい。

【0022】

本発明の第3の観点に係る燃料ガスの製造方法は、

ニッケル、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される第1の金属を含有するカソードと、ルテニウム又はコバルトである第2の金属を含有するアノードと、前記カソードと前記アノードとの間に介在し、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、を備える電気化学反応器を用いた燃料ガスの製造方法であって、

20

前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する印加ステップと、

前記カソードに向けて、酸素を含む酸化剤ガス及びバイオガスを供給する供給ステップと、

を含む。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、炭素の析出を抑えつつ、高効率で燃料ガスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施の形態1に係る電気化学反応器の構成を示す図である。

【図2】実施の形態2に係る燃料ガスの製造システムの構成を示す図である。

30

【図3】実施例1における実験用の反応器の概略断面を示す図である。

【図4】CO₂を添加したバイオガスのセル1によるドライリフォーミングにおける出口ガスの割合(a)及び出口ガスの流量(b)を示す図である。

【図5】セル1によるバイオガスのドライリフォーミング後のコバルト(Co)-GDCカソードの微構造及び元素分布を示す図である。(a)はCo-GDCカソードの微構造を示す。(b)~(g)は、それぞれ炭素(C)、酸素(O)、コバルト(Co)、セリウム(Ce)、ガドリニウム(Gd)及びシリコン(Si)を示す。

【図6】CO₂を添加したバイオガスのセル2による600でのドライリフォーミングにおける出口ガスの割合(a)、出口ガスの流量(b)及びセル2の電流密度(c)を示す図である。

40

【図7】CO₂を添加したバイオガスのセル2による800でのドライリフォーミングにおける出口ガスの割合(a)、出口ガスの流量(b)及びセル2の電流密度(c)を示す図である。

【図8】セル2による800でのバイオガスのドライリフォーミング後のNi-GDCカソードの微構造及び元素分布を示す図である。(a)はNi-GDCカソードの微構造を示す。(b)~(f)は、それぞれC、O、Ni、Ce及びGdを示す。

【図9】空気を添加したバイオガスのセル2によるドライリフォーミングにおける出口ガスの割合(a)、出口ガスの流量(b)及びセル2の電流密度(c)を示す図である。

【図10】セル3の構成を示す図である。

【図11】CO₂を添加したバイオガスのセル3によるドライリフォーミングにおける出

50

口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 3 の電流密度 (c) を示す図である。

【図 1 2】空気を添加したバイオガスのセル 3 によるドライリフォーミングにおける 7 0 0 又は 8 0 0 での出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 3 の電流密度 (c) を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

本発明に係る実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、本発明は下記の実施の形態によって限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

(実施の形態 1)

まず、実施の形態 1 について説明する。本実施の形態に係る電気化学反応器 1 0 0 は、供給されたバイオガスをドライリフォーミング (以下では「改質」ともいう) して燃料ガスとしての $H_2 - CO$ 混合燃料を製造するのに好適である。図 1 に示すように、電気化学反応器 1 0 0 は、電解質膜 1 と、カソード 2 と、アノード 3 と、を備える。

【 0 0 2 7 】

電解質膜 1 は多孔質である。電解質膜 1 は、酸化物イオンを透過させる金属酸化物を含有する。電解質膜 1 はカソード 2 とアノード 3 との間に介在する。より具体的には、電解質膜 1 はカソード 2 とアノード 3 との間に挟み込まれて保持されている。金属酸化物としては、例えば、Ce - 希土類元素 (イッテルビウム、イットリウム、ガドリニウム、サマリウム、ネオジウム、ランタン等) 系酸化物、ジルコニウム - イットリウム系酸化物、及びランタン - ガリウム系酸化物が挙げられる。例えば、電解質膜 1 は、GDC で形成される。当該 GDC は、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ 又は $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ である。

【 0 0 2 8 】

カソード 2 は、Ni、Ru 及び Co からなる群から選択される金属 (第 1 の金属) を含有する。好ましくは、カソード 2 は、当該金属と酸化物イオン導電体の多孔質の電解質との混合物である。当該電解質は、例えば、GDC である。

【 0 0 2 9 】

アノード 3 は、Ru 又は Co である金属 (第 2 の金属) を含有する。カソード 2 と同じく、アノード 3 も、好ましくは当該金属と酸化物イオン導電体の多孔質の電解質との混合物である。好適には、カソード 2 が含有する金属は Ni であって、アノード 3 が含有する金属は Co である。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、電気化学反応器 1 0 0 は、図 1 に示すように円柱状に形成される。処理されるバイオガスの体積等にもよるが、電気化学反応器 1 0 0 を円柱の高さ方向に垂直に切断した断面の円の直径は、例えば 5 mm ~ 15 mm、8 mm ~ 12 mm、好ましくは 10 mm である。当該円の直径が 10 mm の場合、カソード 2 及びアノード 3 の軸方向の厚みは、2 ~ 10 mm、好ましくは 3 ~ 6 mm であって、電解質膜 1 の軸方向の厚みは、10 ~ 200 μm 、好ましくは 50 ~ 100 μm である。

【 0 0 3 1 】

次に、電気化学反応器 1 0 0 を製造する方法について説明する。以下では、GDC を用いて、電解質膜 1、カソード 2 及びアノード 3 を製造する場合について説明する。GDC 粉体は、例えばシュウ酸塩共沈法で製造できる。GDC 粉体をシュウ酸塩共沈法で製造する場合、まず、 $Ce(NO_3)_3$ 水溶液及び $Gd(NO_3)_3$ 水溶液を、Ce 及び Gd のモル比を 9 ~ 3 : 1 として混合する。次いで、この混合液をシュウ酸水溶液に加え、共沈させる。得られたシュウ酸塩を 500 ~ 800、好ましくは 600 で、空気中で仮焼することで GDC 粉体を得られる。次に、GDC 粉体をさらに粉化することで微細な GDC 粉体を得られる。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

GDC粉体で電解質膜1を形成するには、GDC粉体を、例えばイソプロパノール及びトルエンの混合有機溶媒中に分散させる。続いて、ポリビニルブチラール等の結合剤、及びポリエチレングリコール等の可塑剤を、得られた懸濁液に添加する。結合剤及び可塑剤の量は、適宜調整される。結合剤の量は、GDC粉体の質量に対して2～8%、4～6%、好ましくは5%である。可塑剤の量は、GDC粉体の質量に対して5～15%、8～12%、好ましくは9%である。そして、懸濁液をドクターブレード装置等で電解質に製膜すればよい。

【0033】

次に、カソード2及びアノード3、すなわち電極の製造方法について説明する。まず、上記のいずれかの金属を含む水溶液とGDC粉体とを混合する。その後、凍結乾燥し、得られた粉体を600～800で1時間程度、仮焼することで金属酸化物とGDCとの混合粉体(金属酸化物-GDC)を得る。金属酸化物-GDCを水素還元して、金属-GDC混合粉体へ変える。なお、凍結乾燥の前に、適宜、pHを調整してもよい。電極の当該製造方法において、金属とGDCとは、体積比で4:6～1:9、好ましくは3:7～2:8となるように混合される。

10

【0034】

より具体的には、CoとGDCとの混合物(Co-GDC)で電極を製造する場合、体積比がCo:GDC=3:7となるようにCo(NO₃)₂水溶液とGDC粉体とを混合する。その後凍結乾燥し、600で1時間、空気中で仮焼してCo₃O₄-GDC混合粉体を得る。

20

【0035】

NiとGDCとの混合物(Ni-GDC)で電極を製造する場合、体積比がNi:GDC=3:7となるようにNi(NO₃)₂水溶液とGDC粉体とを混合する。その後凍結乾燥し、800で1時間、空気中で仮焼してNiO-GDC混合粉体を得る。

【0036】

RuとGDCとの混合物(Ru-GDC)で電極を製造する場合、体積比がRu:GDC=3:7となるようにRuCl₃水溶液とGDC粉体とを混合する。アンモニア水でpH10に調整し、24時間攪拌した後、凍結乾燥する。得られた粉体を800、1時間、空気中で仮焼してRuO₂-GDC混合粉体を得る。

【0037】

図1に示すように、電解質膜1がカソード2とアノード3との間に挟まれるように、カソード2に用いる金属酸化物-GDCと、電解質膜1と、アノード3に用いる金属酸化物-GDCと、を錠剤成形器中で積層し、50～100MPa、60～90MPa、好ましくは80MPaで一軸加圧する。続いて、積層体を150～300MPa、180～220MPa、好ましくは200MPaで等方加圧した後、共焼結を1200で2時間、空気中で行う。

30

【0038】

好ましくは、共焼結したカソード2及びアノード3の相対密度は、70～90%、75～85%又は80～85%である。カソード2及びアノード3の開気孔率は、12～22%、14～20%又は15～19%である。また、カソード2及びアノード3の開気孔率は、0～3%又は0～2%である。

40

【0039】

さらに、H₂雰囲気下、800で12～24時間程度の還元処理を行うことにより、カソード2及びアノード3に含まれる金属を還元する。この還元処理によって、例えば、カソード2及びアノード3に含まれるNiO、Co₃O₄及びRuO₂は、それぞれNi、Co及びRuに還元される。

【0040】

続いて、電気化学反応器100の動作について説明する。電気化学反応器100は、例えばアルミナ等で形成された管4に挿入されて、その温度が500～1000、好ましくは600～900に維持されて使用される。電気化学反応器100においては、カソ

50

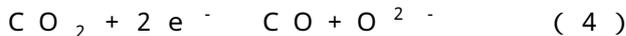
ード2に向けて、 O_2 を含む酸化剤ガス及びバイオガスが供給される。

【0041】

酸化剤ガスは、 O_2 ガス、好ましくは空気である。酸化剤ガス及びバイオガスは、カソード2に同時に供給されるのであれば、個別にカソード2に供給されてもよい。好適には、酸化剤ガスとバイオガスとを混合した原料ガスがカソード2に供給される。

【0042】

電気化学反応器100では、カソード2とアノード3との間に1～5V程度の電圧が印加部5によって印加される。ここで、上記原料ガスがカソード2に供給されると、カソード2において、(4)式に示す還元反応が生じる。すなわち、カソード2は、 CO_2 からCO及び酸化物イオン(O^{2-})を生成する。



【0043】

電解質膜1は、カソード2に供給された CH_4 及びカソード2で生成された O^{2-} を透過させる。電解質膜1を透過した CH_4 及び O^{2-} は、アノード3まで到達する。そして、 CH_4 及び O^{2-} がアノード3に到達すると、アノード3において、(5)式に示す酸化反応が生じる。すなわち、 CH_4 及び O^{2-} からCO及び H_2 を生成する。



【0044】

したがって、電気化学反応器100における全反応の反応式は、(6)式で表わされる。



【0045】

電気化学反応器100は、印可電圧下での温度を制御することで、ドライリフォーミングにより効率よく燃料ガスを製造できる。一方で、下記実施例2、4に示すように、印可電圧下での温度上昇は、ドライリフォーミングのみならず CH_4 熱分解(上記(2)式)及び一酸化炭素不均化反応(上記(3)式)による炭素の析出も促進する(競争並列反応)。

【0046】

これに対し、電気化学反応器100では、上述のように、カソード2にバイオガスとともに O_2 を含む酸化剤ガスが供給される。供給された O_2 は、酸化剤として機能し、(7)式に示すように析出した炭素を酸化する。これにより、炭素の析出が抑制される。



【0047】

バイオガスにおける各成分の濃度(vol%)は、通常は、 CH_4 が約60%で、 CO_2 が約40%であるが、0.1～0.7%又は1%未満の O_2 を含むことがある。カソード2へは、バイオガス自体に含まれる O_2 以外の O_2 がバイオガスとともに供給されればよい。酸化剤ガス及びバイオガスの供給量の比は、好適には化学量論比に基づいて設定される。酸化剤ガスとして空気を用いる場合、バイオガスに含まれる CH_4 のモル数と、バイオガス及び空気それぞれに含まれる O_2 のモル数及び CO_2 のモル数の合計との比が、1:0.8～1.4、1:0.9～1.2好ましくは1:0.9～1.1である。また、例えば、上記の原料ガスにおける CH_4 、 CO_2 及び O_2 のモル比は、3:1.5～2.4:0.5～1.6、3:1.6～2.2:0.8～1.5又は3:1.8～2.0:1.0～1.4、好ましくは3:1.9:1.3に調整されてもよい。

【0048】

以上詳細に説明したように、電気化学反応器100では、カソード2にバイオガスとともに O_2 を含む酸化剤ガスが供給される。こうすることで、炭素が酸化されるため、実施例3、4に示されたように、炭素の析出を抑制することができる。析出する炭素の除去によって金属触媒の高い活性を維持することができるため、電気化学反応器100は、長期運転のための高い耐久性を備える。また、供給された O_2 は、バイオガスの改質にも利用されると考えられる。このため、電気化学反応器100は、下記実施例3、4に示すよう

10

20

30

40

50

に、高効率で燃料ガスを得ることができる。

【0049】

また、本実施の形態では、カソード2が含有する金属がNiであって、アノード3が含有する金属がCoであってもよいこととした。こうすることで、電気化学反応器100は、下記実施例5に示すように、優れた改質効率を示す。さらに、Coは、Ruより安価であって、しかも下記実施例5に示すように、Ruと同等以上の触媒活性を示した。よって、Coを用いることで電気化学反応器100の製造及び維持においてコスト面で有利である。

【0050】

なお、カソード2とアノード3に含有される金属量は、均一でなく、傾斜をつけてもよい。例えば、積層体におけるカソード2の金属含量は、アノード3から遠ざかるにしたがって、徐々に増えるようにしてもよい。同様に、積層体におけるアノード3の金属含量は、カソード2から遠ざかるにしたがって、徐々に増えるようにしてもよい。より具体的には、アノード3は、Co:GDC=3:7のCo₃O₄-GDC混合粉体から製造した第1の層とCo:GDC=2:8のCo₃O₄-GDC混合粉体から製造した第2の層とを備えてもよい。この場合、積層体において、電解質膜1と第1の層の間に第2の層が配置される。カソード2も同様である。こうすることで、焼結時のカソード2又はアノード3と電解質膜1との剥離を防ぐことができる。

【0051】

(実施の形態2)

次に、図2を参照しながら、実施の形態2について説明する。実施の形態2に係る燃料ガスの製造システム200は、上記実施の形態1に係る電気化学反応器100と、印加部5と、保持部6と、供給部7と、温度制御部8と、を備える。

【0052】

電気化学反応器100の構成は、上記実施の形態1で説明した構成である。印加部5は、カソード2とアノード3との間に1~5V程度の電圧を印加する。印加部5は、例えばポテンショスタット等で構成され、白金リード線を溶接した白金メッシュ集電体をカソード2及びアノード3それぞれの表面に接着されることで電気化学反応器100と接続される。印加部5によって印加される電圧は、直流電圧でも、パルス電圧でもよい。好適には、印加部5は、カソード2とアノード3との間にパルス電圧を印加する。

【0053】

保持部6は、上記の酸化剤ガス及びバイオガスを保持する。保持部6は、上記の酸化剤ガスとバイオガスとを混合した原料ガスを保持してもよいし、酸化剤ガス及びバイオガスを個別に保持してもよい。保持部6は、容器、例えばボンベ及びタンク等で酸化剤ガス及びバイオガスを保持する。

【0054】

供給部7は、カソード2に向けて、上記の酸化剤ガス及びバイオガスを供給する。より詳細には、供給部7は、保持部6に保持された酸化剤ガス及びバイオガスをカソード2に向けて供給する。例えば、保持部6は電気化学反応器100にガスを供給可能に接続されており、保持部6に保持された酸化剤ガス及びバイオガスが供給部7を介してカソード2に供給される。

【0055】

供給部7は酸化剤ガス及びバイオガスの供給量を制御する。例えば、保持部6が酸化剤ガスとしての空気及びバイオガスを個別に保持している場合、供給部7は空気を40~60ml/分で供給するのに対してバイオガスを30~50ml/分で供給する。保持部6が原料ガスを保持している場合、供給部7は空気を50~150ml/分で供給する。供給部7は、空気及びバイオガスを、バイオガスに含まれるCH₄のモル数と、バイオガス及び空気それぞれに含まれるO₂のモル数及びCO₂のモル数の合計との比が上記の比になるように供給してもよいし、上記の原料ガスを供給してもよい。

【0056】

10

20

30

40

50

温度制御部 8 は、電気化学反応器 100 の温度を 500 ~ 1000、好ましくは 600 ~ 900 に制御する。温度制御部 8 は、限定されない加熱装置を備え、加熱装置を介して電気化学反応器 100 の温度を制御する。温度制御部 8 は、例えば加熱装置として電気炉を備え、電気炉内に設置された電気化学反応器 100 の温度を制御する。温度制御部 8 は、熱電対等で電気化学反応器 100 の温度を監視することで、電気化学反応器 100 の温度を柔軟に制御してもよい。

【0057】

以上詳細に説明したように、燃料ガスの製造システム 200 は、供給部 7 を備えるため、バイオガスとともに、 O_2 を含む酸化剤ガスを確実にカソード 2 に供給することができる。また、燃料ガスの製造システム 200 は、印加部 5 を備えるため、カソード 2 における還元反応を促進し、 CO_2 を効率よく分解できる。

10

【0058】

また、燃料ガスの製造システム 200 は、保持部 6 を備えることで、電気化学反応器 100 に最適化した混合比で O_2 を含む酸化剤ガスを供給できる。こうすることで、炭素の析出を極力抑えつつ、効率よく燃料ガスを製造でき、長期耐久性をもたらすことができる。

【0059】

また、燃料ガスの製造システム 200 では、印加部 5 がカソード 2 とアノード 3 との間にパルス電圧を印加してもよいこととした。パルス電圧を用いることで、直流電圧を用いるよりも消費電力を抑制することができる。

20

【実施例】

【0060】

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【0061】

(実施例 1 : セル 1 及びセル 2 の作製)

以下のようにして、二種類の電気化学反応器としてセル 1 及びセル 2 を作製した。セル 1 は、GDC 多孔質電解質膜、カソード及びアノードを備える。GDC は、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ である。セル 1 のカソードは $Co(30vol\%) - GDC(70vol\%)$ で、セル 1 のアノードは $Co(30vol\%) - GDC(70vol\%)$ である。

30

【0062】

セル 2 は、セル 1 と同様の GDC 多孔質電解質膜、カソード及びアノードを備える。セル 2 のカソードは $Ni(30vol\%) - GDC(70vol\%)$ で、セル 2 のアノードは $Co(30vol\%) - GDC(70vol\%)$ である。

【0063】

上記の GDC は、次のようにシュウ酸塩共沈法で作製した。 $0.2M Ce(NO_3)_3$ 水溶液と $0.2M Gd(NO_3)_3$ 水溶液を、モル比が $Ce : Gd = 9 : 1$ となるように混合した。混合溶液を $0.4M$ のシュウ酸水溶液中に滴下し、シュウ酸塩固溶体 ($Ce_{0.9}Gd_{0.1})_2(C_2O_4)_3$ として共沈させた。得られたシュウ酸塩を 600 で 1 時間、空气中で仮焼し、GDC 粉体を得た。GDC 粉体を直径 3mm のアルミナボールを用いて粉碎し、微細な GDC 粒子を得た。GDC 粒子をイソプロパノール 67vol% とトルエン 33vol% の有機溶媒中に固体量 25vol% で分散させた。結合剤としてポリビニルブチラール、可塑剤としてポリエチレングリコールを GDC 粉体の質量に対してそれぞれ 5% と 9% を懸濁液に添加した。懸濁液を前ブレードの開口部が $170\mu m$ のドクターブレード装置で厚さ $100\mu m$ の電解質膜とした。

40

【0064】

電極の作製では、 $Co - GDC$ の場合、体積比が $Co : GDC = 3 : 7$ となるように $1.0M Co(NO_3)_2$ 水溶液を GDC 粉体と混合した。その後凍結乾燥し、600 で 1 時間、空气中で仮焼して $Co_3O_4 - GDC$ 混合粉体を得た。一方、 $Ni - GDC$ の

50

場合、体積比が $Ni : GDC = 3 : 7$ となるように $1.4 M Ni(NO_3)_2$ 水溶液を GDC 粉体と混合した。その後凍結乾燥し、 800 で 1 時間、空气中で仮焼して $NiO - GDC$ 混合粉体を得た。

【0065】

電解質膜、カソード粉体 ($Co_3O_4 - GDC$ 混合粉体又は $NiO - GDC$ 混合粉体)、アノード粉体 ($Co_3O_4 - GDC$ 混合粉体) を直径 $10 mm$ の錠剤成形器中で積層し、 $80 MPa$ で一軸加圧した。その後、積層体を $200 MPa$ で等方加圧した後、共焼結を 1200 で 2 時間、空气中で行った。共焼結した電極のかさ密度と見かけ密度とを再蒸留水を用いたアルキメデス法で測定した。 $Co_3O_4 - GDC$ カソードの相対密度、開気孔率及び閉気孔率はそれぞれ 81.7% 、 18.3% 、及び 0% であった。 $NiO - GDC$ アノードの相対密度、開気孔率及び閉気孔率はそれぞれ 83.2% 、 15.3% 及び 1.6% であった。

10

【0066】

図3に示すように、白金リード線を溶接した白金メッシュ集電体をカソードとアノードの各表面に白金ペーストを用いて接着し、 870 で焼き付けた。セル1を磁製管内に設置した。セル1と磁製管との隙間を、ガラスリングを 870 、空气中で加熱することにより封着した。そして、磁製管とシリカ-アルミナ管とをガラスリングで封着することで実験用の反応器を作製した。セル2についても同様に実験用の反応器を作製した。

【0067】

電極内の NiO と Co_3O_4 は $3 vol\%$ の水蒸気を添加した H_2 雰囲気中、 800 で 8 時間還元され、金属 Ni と金属 Co を生成した。 H_2 ガスをアルゴンガスで追い出した後、得られたセル1及びセル2を用いてバイオガスのドライリフォーミングを行った。セル1及びセル2の温度は、電気炉で制御した。

20

【0068】

(実施例2：セル1及びセル2を用いた CO_2 によるバイオガスのドライリフォーミング)

【0069】

バイオガスとして焼酎粕バイオガス(西薩クリーンサンセット事業協同組合製)を使用した。当該バイオガスの化学組成は $60.0 vol\% CH_4$ 、 $37.5 vol\% CO_2$ 、 $2.5 vol\% N_2$ 、 $0.1 vol\% O_2$ 、 $2.1 ppm$ 硫化水素 (H_2S) であった。高純度 CO_2 (純度 $> 99.99\%$) をバイオガスと混合し、ドライリフォーミングの化学量論比 $CH_4 / CO_2 = 1 / 1$ に調整した。 $40 ml / 分$ のバイオガスと $10 ml / 分$ の CO_2 を混合し、セル1及びセル2それぞれに供給した。

30

【0070】

ポテンショスタット/ガルバノスタット (HAL-3001、北斗電工社製) を用いて、 $0 \sim 2 V$ の電圧をセル1及びセル2それぞれに印加し、セル1及びセル2の電流密度を測定した。出口ガス組成は活性炭カラムと熱伝導度検出器を有するガスクロマトグラフ (GC7100T、ジェイサイエンスラボ社製) でキャリアガスにアルゴンを用いて測定した。活性炭カラムと熱伝導度検出器の温度はそれぞれ 70 と 100 であった。熱伝導度検出器に供給した電流は $60 mA$ であった。出口ガスの流量は石けん膜流量計 ($3001-11002$ 、ジールサイエンス社製) で測定した。ドライリフォーミング実験の後にセル1及びセル2の構成相を、X線回折装置 (RINT2200 PCH/KG、リガク社製) を用いて同定した。反応器内の炭素の析出を電子線マイクロアナライザー (JXA-8230、日本電子社製) で分析した。

40

【0071】

(結果)

図4はセル1を用いた CO_2 によるバイオガスのドライリフォーミングにおける出口ガスの割合 (a) 及び出口ガスの流量 (b) を示す。反応器の温度は $200 \sim 800$ であり、印可電圧は $0 V$ 又は $1 V$ とした。 H_2 ガスと CO ガスの生成が 600 以上で測定された。 H_2 ガスと CO ガスの出口ガス割合は 600 でそれぞれ $2.8 \sim 5.2\%$ と $6.$

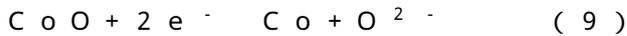
50

2 ~ 9 . 0 % であり、800 でそれぞれ 20 . 1 ~ 27 . 3 % と 27 . 4 ~ 30 . 6 % に増加した。各ガスの流量は各温度でほぼ一定であった。1 V の電圧印可で 0 . 197 A / c m ² の電流が流れた。しかしながら、印可電圧は H₂ ガスと CO ガスの割合と流量に影響を及ぼさなかった。なお、使用したガスクロマトグラフ装置では、O₂ と N₂ の分離は困難であった。

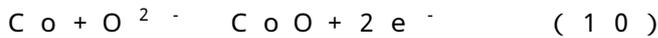
【0072】

印可電圧 1 V のときの H₂ と CO の生成機構として以下の反応が考えられる。

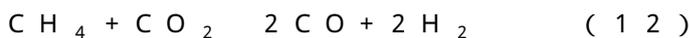
カソード



アノード



全反応



【0073】

上記の反応過程は、カソードでの CO₂ と Co 触媒との相互作用及びアノードでの CH₄ と Co 触媒との相互作用を示す。しかし、H₂ - CO 混合燃料は 0 V でも生成した。この結果は (9) 式と (10) 式の反応過程が省略されることを示す。すなわち、(8) 式と (11) 式を組み合わせた (12) 式に示すドライリフォーミング反応がカソード又はアノード内の Co 触媒上で進行すると考えられる。

【0074】

図 4 によれば、600 ~ 800 で印可電圧は出口ガス割合と流量に影響を及ぼさない。この結果は 600 ~ 800 での Co 触媒上でのバイオガスのドライリフォーミングが主に熱力学的に進行したことを示す。

【0075】

図 5 はセル 1 による 200 ~ 800 で 8 時間のバイオガスのドライリフォーミング後の Co - GDC カソードの微構造 (a) と元素分布 ((b) ~ (g)) を示す。なお、シリコン元素 (Si) の分布はセル 1 及びセル 2 と磁製管の隙間を封着したガラスに由来する。図 5 (b) に示すように少量の炭素の析出が観測された。供給された CO₂ は還元して CO ガスと O 原子 ((8) 式の CoO) を生成する。炭素は供給された CO₂ からは生成しない。観測された炭素は Co 触媒上に供給された CH₄ から生成した (CH₄ → C + 2 H₂)。炭素の分布は金属 Co と GDC 電解質の分布と重なっており、金属 Co 上の CH₄ の熱分解 (CH₄ → C + 2 H₂) 及び CH₄ と GDC の格子酸素との相互作用による炭素と水蒸気の生成を示唆する。この競争反応が (12) 式に示すバイオガスのドライリフォーミングとともに進行する。

【0076】

Co - GDC アノード及び GDC 電解質の微構造も観察した。アノード又は電解質内で検出された炭素の含有量はカソードに比べて非常に少なかった。この結果はカソード内の金属 Co が供給された CO₂ と CH₄ のいずれとも相互作用することを示す。

【0077】

図 6 はセル 2 を用いた 600 での CO₂ によるバイオガスのドライリフォーミングの出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 2 の電流密度 (c) を示す。印可電圧は 0 . 5 V であった。H₂ ガス及び CO ガスが連続的に 6 時間生成した。H₂ ガス及び CO ガスの出口ガスの割合はそれぞれ 7 . 7 ~ 31 . 5 % 及び 9 . 3 ~ 17 . 8 % であった。H₂ ガス / CO ガスの体積比は改質開始から 2 時間後に 1 に近づいた。これは、CH₄ と CO₂ の化学量論的な反応が進行したことを示している。

【0078】

全ガス流量は 60 m l / 分で 6 時間ほぼ一定であったが、H₂ ガス及び CO ガスの流量は改質時間とともに徐々に減少した。6 時間以上の改質で起きるガス流量と電流密度の

10

20

30

40

50

急速な減少はセル 1 及びセル 2 内の炭素の析出に関係すると考えられる。

【 0 0 7 9 】

図 7 はセル 2 を用いた 8 0 0 での CO_2 によるバイオガスのドライリフォーミングの出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 2 の電流密度 (c) を示す。温度を 8 0 0 に増加させると H_2 ガス及び CO ガスの出口ガス割合はそれぞれ 3 7 . 6 ~ 4 6 . 7 % と 3 8 . 4 ~ 4 2 . 6 % に増加した。 H_2 ガス及び CO ガスは 2 8 時間安定的に生成した。 H_2 / CO の体積比はほぼ 1 であり、 CH_4 と CO_2 の化学量論的なドライリフォーミング反応が進行した。図 7 (b) に示す出口ガスの流量は改質開始の 6 1 . 4 $\text{m}^3 / \text{分}$ から 2 8 時間後の 5 . 9 $\text{m}^3 / \text{分}$ まで徐々に低下した。図 7 (c) に示す電流密度は改質開始の 1 . 7 4 A / cm^2 から急速に低下し、5 時間後に 0 . 1 0 A / cm^2 にな

10

【 0 0 8 0 】

図 8 は 8 0 0 で 2 8 時間のバイオガスドライリフォーミング後のセル 2 の Ni - G D C カソードの微構造及び元素分布を示す。炭素の析出がカソードの表面及び内部で観測された。この炭素の析出が図 7 (b) のガス流量の緩やかな減少をもたらした。

【 0 0 8 1 】

(実施例 3 : セル 2 での空気添加がドライリフォーミングに及ぼす影響の検討)

セル 2 では空気中の O_2 を用いたバイオガスの改質も調査した。4 0 $\text{m}^3 / \text{分}$ のバイオガスと 5 0 $\text{m}^3 / \text{分}$ の空気を混合し、セル 2 に供給した。ガスのモル比は $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{O}_2 = 3 / 1 . 8 7 5 / 1 . 3 1 4$ である。その他の条件は、上記実施例 2 と同様である。

20

【 0 0 8 2 】

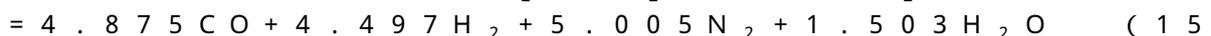
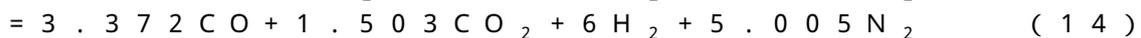
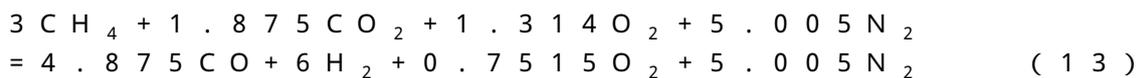
(結果)

図 9 は、バイオガスに空気を添加した際のバイオガスのドライリフォーミングにおける出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 2 の電流密度 (c) を示す。反応器の温度は 6 0 0 又は 8 0 0 であった。出口ガスの割合と流量は 8 時間にわたり安定していた。 CO_2 によるバイオガスのドライリフォーミングでは、8 0 0 、 0 . 3 ~ 1 . 0 V で H_2 / CO の体積比が 1 / 1 の混合燃料が 8 0 % を超える出口ガス割合で生成した。バイオガス (4 0 $\text{m}^3 / \text{分}$) と空気 (5 0 $\text{m}^3 / \text{分}$) を混合したときの化学組成は 3 $\text{CH}_4 + 1 . 8 7 5 \text{CO}_2 + 1 . 3 1 4 \text{O}_2 + 5 . 0 0 5 \text{N}_2$ である。 CH_4 はバイオガスに含まれる CO_2 及び混合した空気中の O_2 ガスと反応する。8 0 0 での改質ガスの組成は 3 . 1 ~ 6 . 3 % CH_4 、2 . 7 ~ 5 . 0 % CO_2 、3 6 . 8 ~ 4 1 . 1 % H_2 、2 8 . 8 ~ 3 1 . 6 % CO 、2 1 . 6 ~ 2 3 . 1 % $\text{N}_2 - \text{O}_2$ であった。

30

【 0 0 8 3 】

供給したガスの化学組成から考えられる改質反応を (1 3) ~ (1 5) 式に示す。



40

【 0 0 8 4 】

空気を添加したバイオガスのドライリフォーミングを 8 0 0 で 2 時間行ったときの出口ガスの割合を上記の計算値と表 1 で比較する。測定された CO_2 の割合、 H_2 / CO のモル比、 $(\text{N}_2 + \text{O}_2) / \text{CO}$ のモル比は (1 3) 式の計算値と最もよく一致した。この分析結果から次の 2 つのことが言える。(1) バイオガス中の CH_4 はバイオガスに含まれる CO_2 と空気由来の O_2 の両者により改質される。(2) 生成した CO と H_2 は残留する O_2 により酸化されない。図 9 の測定結果と表 1 の出口ガス割合の分析結果は、バイオガスの改質に空気が利用できることを示す。

【 0 0 8 5 】

50

【表 1】

実験/算出	出口ガスの割合 (%)					モル比	
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	N ₂ +O ₂	H ₂ /CO	(N ₂ +O ₂)/CO
改質2時間	3.1	2.6	41.1	31.6	21.6	1.301	0.684
(13)式で算出	0	0	36.1	29.3	34.5	1.231	1.181
(14)式で算出	0	9.5	37.8	21.2	31.5	1.779	1.484
(15)式で算出	0	0	31.3	33.9	34.8	0.922	1.027

10

【0086】

温度を600に低下させても混合燃料の出口ガス割合と流量は比較的の高い値を示した。図9(c)に示す通り、この反応器の電流密度は印可電圧に対して良い応答を示した。これは図7(c)の測定結果と異なる。これは図9の反応器内の炭素の析出が抑制されたことを示唆している。供給された空気による析出した炭素の酸化($2C + O_2 \rightarrow 2CO$)が考えられる炭素析出の抑制の要因の一つである。

【0087】

(実施例4：セル3の作製及びセル3を用いたバイオガスのドライリフォーミング)

GDC多孔質電解質、Ni(20又は30vol%) - GDC(80又は70vol%)カソード、Ru(20又は30vol%) - GDC(80又は70vol%)アノードを備えるセル3を作製した。図10はセル3の構造を示す。Ni(20vol%) - GDC(80vol%)、Ni(30vol%) - GDC(70vol%)、Ru(20vol%) - GDC(80vol%)及びRu(30vol%) - GDC(70vol%)の厚さはそれぞれ2mmとした。電解質膜の厚さは80μmとした。電極材料の金属量を20から30vol%と傾斜させることで、焼結時の電極 - 電解質間の剥離を防いだ。電解質粉体、電解質膜及びNiO - GDCカソード粉体の作製は、上記実施例1と同様とした。RuO₂ - GDCアノード粉体の調製では、RuCl₃水溶液とGDC粉体とをRu : GDCの体積比が2 : 8又は3 : 7となるように混合した。アンモニア水でpH10に調整し、24時間攪拌した後、凍結乾燥した。得られた粉体を800、1時間、空气中で仮焼し、RuO₂ - GDC粉体を得た。電解質膜、カソード粉体、アノード粉体を図10の順に直径10mmの錠剤成形器中で積層し、100MPaで一軸加圧した。その後、積層体を298MPaで等方加圧した後、共焼結を1200、空气中で2時間行った。

20

30

【0088】

白金メッシュ集電体をカソードとアノードの各表面に実施例1と同様に接着し、セル3を磁製管内に設置した。セル3と磁製管との隙間を、ガラスリングを870、空气中で加熱することにより封着した。電極内のNiOとRuO₂はH₂雰囲気中、800、12時間で金属Niと金属Ruに還元された。H₂ガスをアルゴンガスで追い出した後、バイオガスのドライリフォーミングを700又は800で行った。バイオガスとして使用したバイオガスAの化学組成は実施例2で使用したバイオガスと同じで、バイオガスBの化学組成は55.6vol% CH₄、37.7vol% CO₂、5.7vol% N₂、0.7vol% O₂、1.1ppm H₂Sであった。バイオガスA又はBを40ml/分でセル3に供給した。

40

【0089】

CH₄に富むバイオガスに対して不足する酸化剤としてCO₂又は空気を供給した。CO₂添加では、ドライリフォーミングの化学量論比CH₄/CO₂ = 1/1(CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO)となるように、CO₂を10ml/分で供給した。空気添加は0~50ml/分の供給速度で行った。表2にバイオガスのドライリフォーミング反応と空気添加量との関係を示す。空気添加量が10ml/分以下で酸化剤不足となり、20ml/分以上で酸化剤過剰となる。電圧は0.5Vを直流又は0.1~100Hzの長方形パルスで印可した。パルス時間は電圧印可と無印可の時間の比が1:1となるように制御し

50

た。出口ガス組成及び出口ガスの流量を実施例 2 と同様に測定した。セル 3 の電流密度を高速データアキュジションユニット (S L - 1 0 0 0 、 横河メータ&インスツルメント社製) で測定した。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

空気供給量 (ml/分)	反応式	
0	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 \rightarrow 4.068\text{H}_2 + 4.068\text{CO} + 0.966\text{CH}_4$	
10	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 0.283\text{O}_2 \rightarrow 5.201\text{H}_2 + 4.635\text{CO} + 0.399\text{CH}_4$	10
20	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 0.567\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2 + 5.034\text{CO} + 0.084\text{O}_2$	
30	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 0.850\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2 + 5.034\text{CO} + 0.367\text{O}_2$	
40	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 1.133\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2 + 5.034\text{CO} + 0.650\text{O}_2$	
50	$3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 1.416\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2 + 5.034\text{CO} + 0.933\text{O}_2$	

【 0 0 9 1 】

(結果)

図 1 1 は CO_2 を添加したバイオガス A のドライリフォーミングにおける 8 0 0 での出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 3 の電流密度 (c) を示す。改質開始直後では 2 9 . 6 % H_2 ガス - 3 2 . 9 % CO ガスの混合燃料が生成した。出口ガス中の H_2 ガス及び CO ガスの割合は時間とともに低下し、1 2 時間後に 8 . 9 % H_2 ガス - 1 7 . 4 % CO ガスになった。パルス周波数の増加はこの性能低下を促進した。特に 1 0 H z 以上では出口ガス流量の低下が顕著であった。1 0 0 H z で電流の急激な低下が起きた。改質速度の低下後に再び直流電圧を印可したが、改質速度は回復しなかった。実験後、カソードに大量の炭素の析出が認められた。これが生成ガス流量の低下を招いた。

【 0 0 9 2 】

図 1 2 は空気を添加したバイオガス B のドライリフォーミングにおける 7 0 0 又は 8 0 0 での出口ガスの割合 (a)、出口ガスの流量 (b) 及びセル 3 の電流密度 (c) を示す。空気を 5 0 m l / 分で供給したとき、 H_2 ガスと CO ガスの安定した生成が起こり、2 4 時間にわたり改質速度の低下は認められなかった。出口ガスにおける H_2 の割合は 8 0 0 で 3 6 . 9 ~ 4 0 . 9 % であり、7 0 0 で 3 4 . 5 ~ 3 6 . 0 % であった。出口ガスにおける CO の割合は 8 0 0 で 1 6 . 7 ~ 2 0 . 5 % であり、7 0 0 で 1 7 . 0 ~ 1 8 . 8 % であった。 H_2 に富む混合燃料の生成は表 2 の反応 ($3\text{CH}_4 + 2.034\text{CO}_2 + 1.416\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2 + 5.034\text{CO} + 0.933\text{O}_2$) と対応している。また、未反応の O_2 は改質時に生成する炭素の除去に利用される ($2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) 。一方、8 0 0 で O_2 を供給しない場合、 H_2 と CO の生成速度も低下した。このことも表 2 の反応式とよく対応している。8 0 0 での電流密度は測定装置の限界値に達していた。電流密度は温度が 7 0 0 に低下すると約 3 桁低下した。一方で、 H_2 生成速度の低下はほとんど起きておらず、小さな電流密度で改質は促進される。改質後の反応器の電子線マイクロアナライザーを用いた分析では、炭素の析出がほとんど起きていないことが示された。

【 0 0 9 3 】

以上の結果は、7 0 0 で Ni 及び Ru の一部が添加した空気により酸化され、導電性の低い NiO が生成することを示唆している。 RuO_2 は酸化物であるが、電子導電性は Ru 並みに高い。また、生成する O^{2-} イオンの拡散速度も 7 0 0 では小さくなる。8 0 0 では、供給した電子により NiO が Ni にすみやかに還元され ($\text{NiO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{O}^{2-}$)、生成する O^{2-} イオンの拡散速度も大きい。そのため、電流密度は高い値を示したと考えられる。

【0094】

本実施例では、 CO_2 を添加したとき、800 で改質速度が徐々に低下した。改質速度の低下はパルス周波数の増加により促進された。これは、ガス改質時に並行して炭素が析出するためである。空気添加はこの改質速度の低下を抑制し、混合燃料の安定した生成が700又は800 で24時間にわたり認められた。これは生成した炭素が供給された O_2 で CO ガスへ変換されるためである。

【0095】

(実施例5：多孔質GDC電解質を有する電気化学反応器の改質効率の比較)

CO_2 又は O_2 を利用したバイオガスのドライリフォーミングでは、 CH_4 から H_2 - CO 混合燃料への高い変換率及び長期運転のための高い耐久性が電気化学反応器に求められる。電極内の金属触媒と CH_4 との相互作用によって CH_4 が分解し、固体炭素を生成させる。これが反応器の耐久性に大きく影響する。 CH_4 の分解に対する弱い触媒活性が、特にカソードにおいて重要である。一方で、改質反応は800 ではカソードの金属触媒上で熱力学的に進行し、600 では両電極の金属触媒上で電気化学的に進行する。低温での改質効率はカソードでの CO_2 と金属触媒との相互作用及びアノードでの CH_4 と金属触媒との相互作用に依存する。

10

【0096】

上記のセル1と同様にGDC電解質を備え、カソードが Ni (30vol%) - GDC(70vol%)で、アノードが Ni (30vol%) - GDC(70vol%)であるセル(比較例1)、カソードが Ru (30vol%) - GDC(70vol%)で、アノードが Ru (30vol%) - GDC(70vol%)であるセル(比較例2)、及びカソードが Ni (30vol%) - GDC(70vol%)で、アノードが Ru (30vol%) - GDC(70vol%)であるセル(比較例3)を、上記実施例1と同様に作製した。 RuO_2 -GDC粉体の調製については実施例4を参照されたい。セル1及びセル2に加え、比較例1~3において50% CH_4 -50% CO_2 混合ガスのドライリフォーミングを各温度で行った。

20

【0097】

表3は、50% CH_4 -50% CO_2 混合ガスのドライリフォーミングの H_2 の生成速度($f(\text{H}_2)$)と CO の生成速度($f(\text{CO})$)のセル間の比較を示す。炭素の析出による反応器の劣化の影響の小さい改質開始から2時間の範囲で生成速度の比較を行った。出口ガスの流量は CH_4 - CO_2 混合ガスの供給速度、電極の細孔径分布、反応器の改質効率に依存する。改質効率を評価するために、 H_2 と CO の生成速度を50ml/分の出口ガスの流量で規格化した。

30

【0098】

アノードの Ni (比較例1)は1Vの印可電圧下でドライリフォーミングよりもむしろ CH_4 熱分解を促進した。600 での H_2 の生成速度は、比較例3<セル1<比較例2<セル2の順に大きくなった。800 での H_2 の生成速度は、セル1<比較例2<比較例3セル2の順に大きくなった。600 に比べて800 では生成速度の反応器間の差は小さくなった。結果として、カソードに Ni 触媒、アノードに Co 触媒を有するセル2が最も高い改質効率を示した。

40

【0099】

【表 3】

セル	金属触媒		温度 (°C)	出口ガスの流量 (ml/分)	f(H ₂) (ml/分)	f(CO) (ml/分)	正規化されたf値 (ml/50ml 出口ガス)	
	カソード	アノード					H ₂	CO
比較例1	Ni	Ni	400	52.4-53.9	0.6-1.6	0.0-1.6	0.5-1.5	0.0-1.5
			500	24.5-57.0	1.2-5.5	1.2-5.0	1.0-7.4	1.1-5.8
比較例2	Ru	Ru	400	52.1-53.2	0.5-1.1	0.5-0.9	0.5-1.1	0.4-0.8
			500	55.1-56.7	3.3-4.0	3.3-4.3	2.9-3.7	2.9-3.9
			600	60.4-62.7	9.5-11.1	9.4-12.5	7.9-8.8	7.8-10.0
			700	73.5-83.0	19.7-23.6	20.1-22.1	13.1-14.3	13.3-13.8
			800	84.5-91.7	26.5-30.4	28.0-35.4	15.7-17.5	16.1-19.3
比較例3	Ni	Ru	600	34.6-35.0	0.4	1.3-1.4	0.5	1.9-2.0
			700	39.1-39.9	8.4-10.8	12.0-13.6	10.5-13.6	15.1-17.0
			800	55.5-58.0	21.2-26.3	2.0-25.5	19.0-22.8	1.8-22.0
セル1	Co	Co	400	125.0-149.3	0.0-0.3	0.0-1.3	0.0-0.1	0.0-0.5
			600	145.6-150.0	4.1-7.8	9.0-13.4	1.4-2.6	3.1-4.5
			800	132.7-142.2	27.7-38.7	37.7-43.6	10.1-13.7	13.7-15.3
セル2	Ni	Co	600	33.7-67.4	10.2-27.7	7.8-21.3	14.8-20.5	10.9-15.8
			800	45.1-56.6	18.2-23.3	18.1-23.1	20.0-20.6	19.6-21.3

10

20

【0100】

なお、比較例1及び比較例2の詳細については、Shotaro MATAYOSHI、外4名、「Electrochemical reforming of CH₄-CO₂ gas using porous Gd-doped ceria electrolyte with Ni and Ru electrodes」、Journal of the Ceramic Society of Japan、2009年、117、1147-1152を参照されたい。比較例3の詳細については、上記非特許文献1を参照されたい。

30

【0101】

以上、実施例2～5で得られた知見により、少なくとも次のことが言える。(1)空気中のO₂ガスを用いたバイオガスのドライリフォーミングでは析出した炭素が供給空気によって酸化されるため、電気化学反応器の高い耐久性が維持される。(2)カソードに金属Niを有するセル2は高いH₂生成速度を示した。アノードの金属Coの触媒活性は金属Ruよりも600～800で大きい。

【0102】

上述した実施の形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

40

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明は、燃料ガス、特にH₂-CO混合燃料の製造に好適である。

【符号の説明】

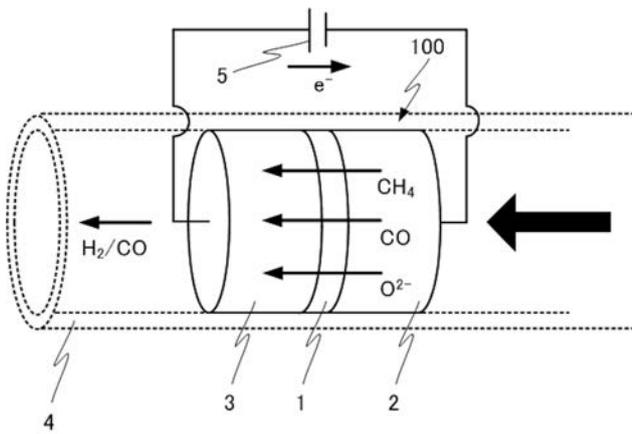
【0104】

- 1 電解質膜
- 2 カソード
- 3 アノード
- 4 管

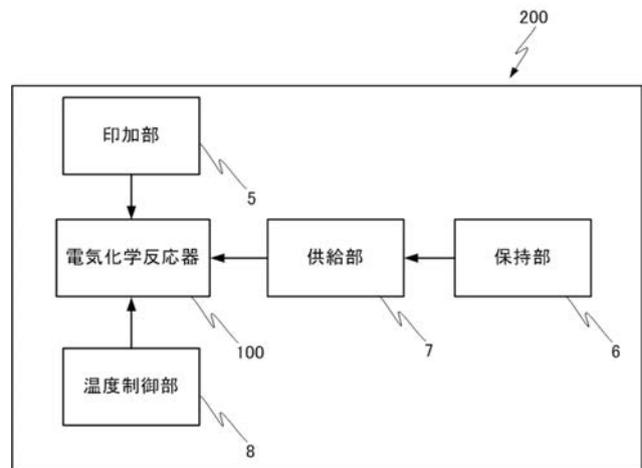
50

- 5 印加部
- 6 保持部
- 7 供給部
- 8 温度制御部
- 100 電気化学反応器
- 200 燃料ガスの製造システム

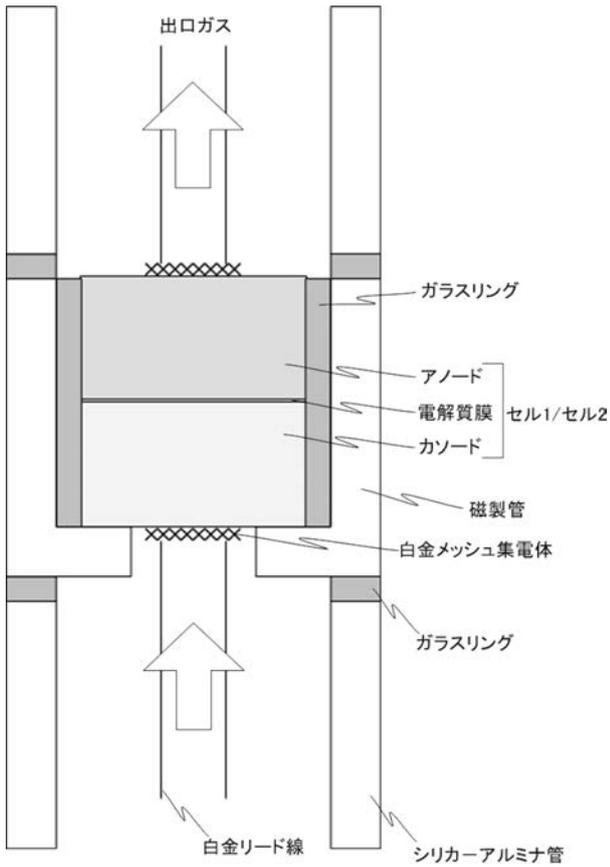
【図1】



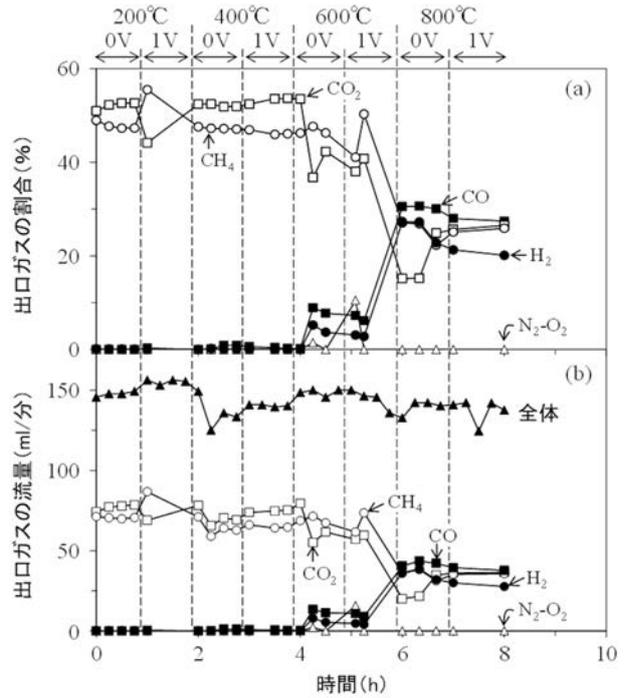
【図2】



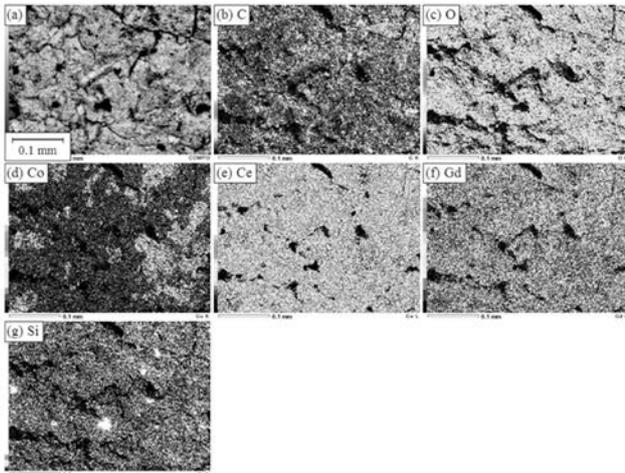
【 図 3 】



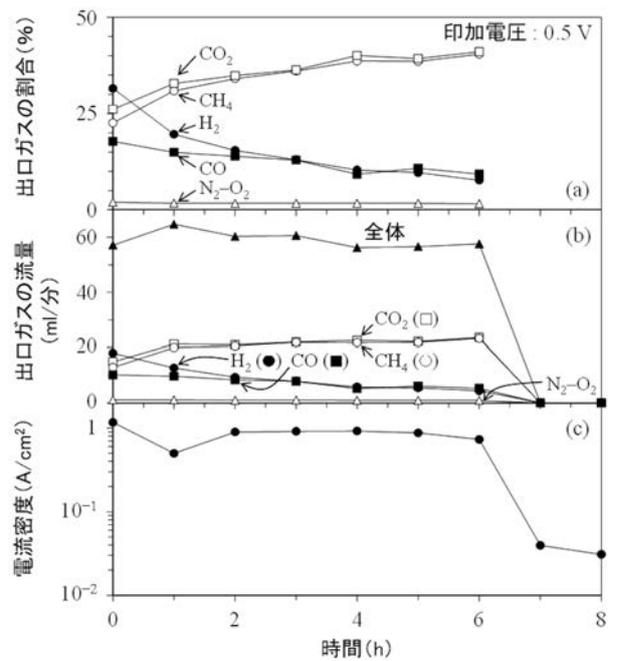
【 図 4 】



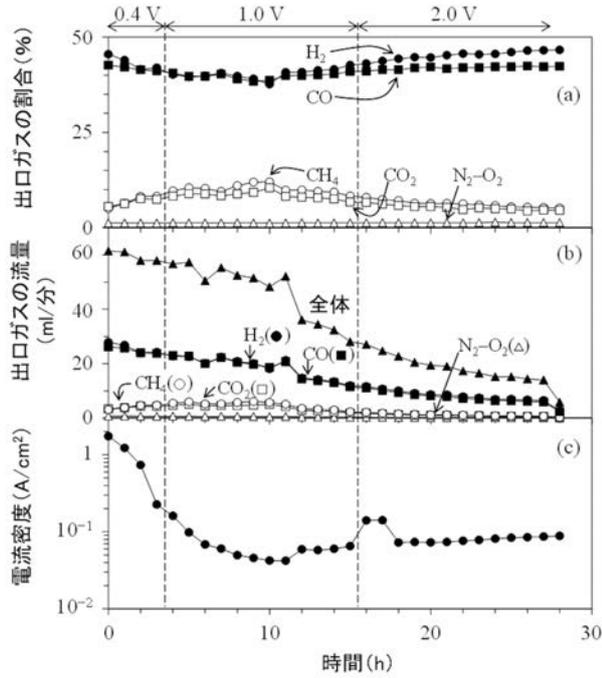
【 図 5 】



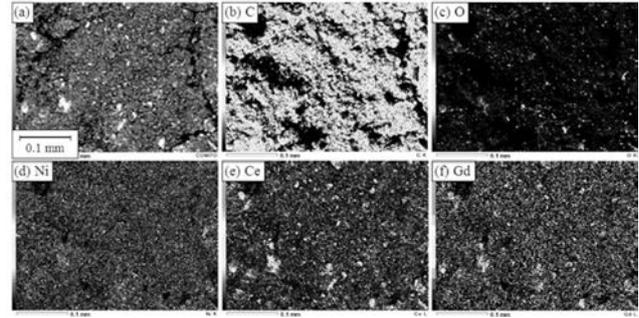
【 図 6 】



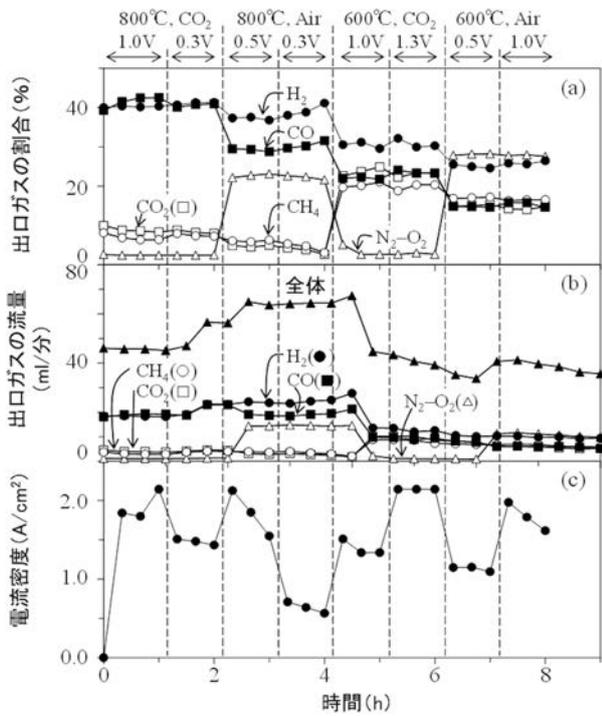
【 図 7 】



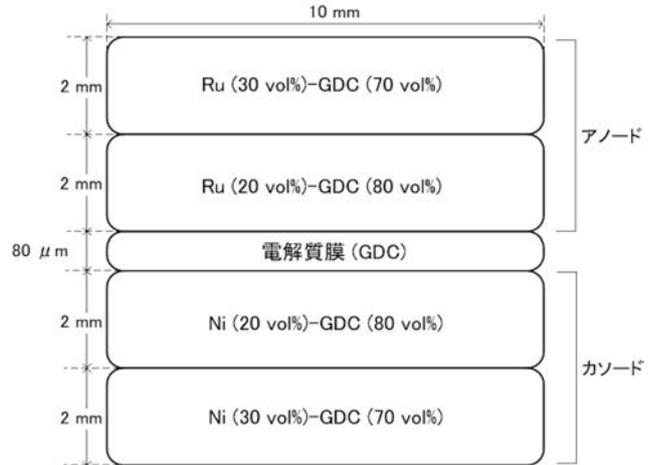
【 図 8 】



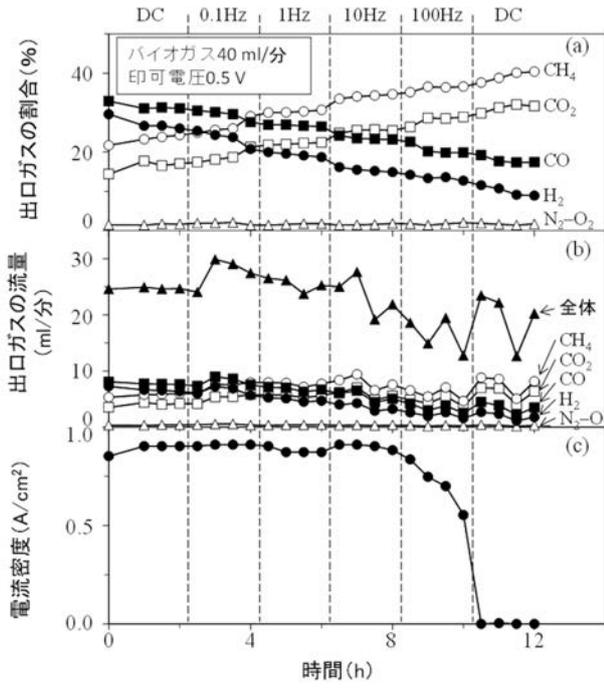
【 図 9 】



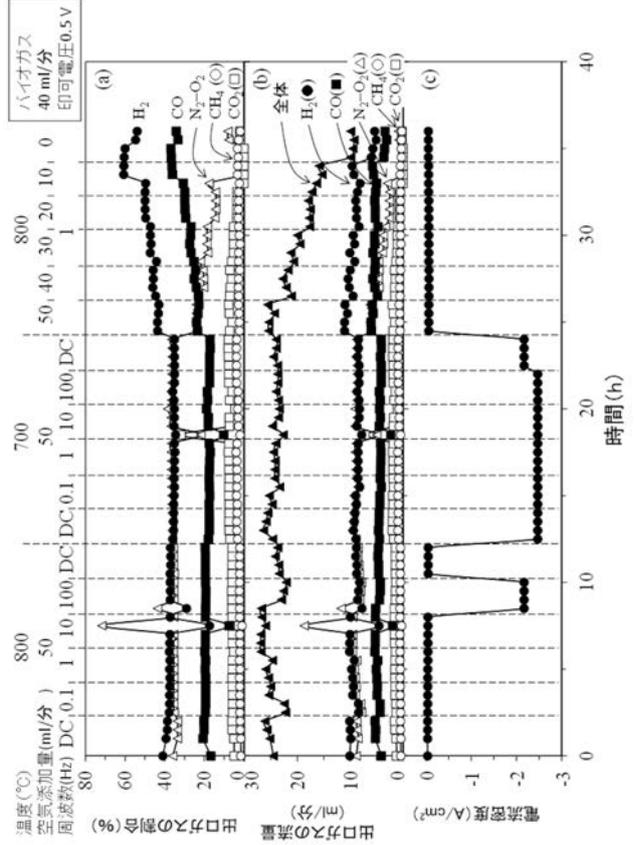
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 鮫島 宗一郎

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 下之園 太郎

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EB11 EC02 EC03 EC04

4K011 AA17 DA11

4K021 AA01 AB25 CA06 DB19 DB53