

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/022912

発行日 平成29年3月2日 (2017.3.2)

(43) 国際公開日 平成27年2月19日 (2015.2.19)

| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
|--------------|-----------------|---------------|-------------|
| C 2 5 B | 1/02 (2006.01) | C 2 5 B 1/02 | 4 K O 1 1 |
| C 2 5 B | 9/00 (2006.01) | C 2 5 B 9/00 | Z 4 K O 2 1 |
| C 2 5 B | 9/18 (2006.01) | C 2 5 B 9/18 | |
| C 2 5 B | 13/02 (2006.01) | C 2 5 B 13/02 | 3 O 1 |
| C 2 5 B | 13/04 (2006.01) | C 2 5 B 13/04 | 3 O 1 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

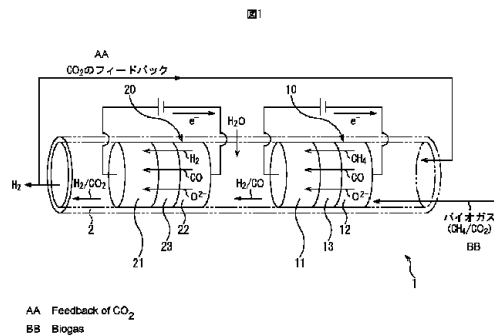
出願番号 特願2015-531798 (P2015-531798)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2014/070991
 (22) 国際出願日 平成26年8月8日 (2014.8.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-168640 (P2013-168640)
 (32) 優先日 平成25年8月14日 (2013.8.14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100090273
 弁理士 園分 孝悦
 (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
 (72) 発明者 鮫島 宗一郎
 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
 (72) 発明者 下之蘭 太郎
 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
 Fターム(参考) 4K011 AA02 AA11 BA04 BA08 DA11
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学反応器並びにそれを使用した一酸化炭素及び水蒸気からの水素及び二酸化炭素の製造方法

(57) 【要約】

電気化学反応器(20)には、鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極(21)と、コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極(22)と、アノード電極(21)とカソード電極(22)との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜(23)と、が設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、
 コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、
 前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、
 を有することを特徴とする電気化学反応器。

【請求項 2】

メタン及び二酸化炭素から水素及び一酸化炭素を生成する第 1 の電気化学反応器と、
 水蒸気及び前記第 1 の電気化学反応器により生成された一酸化炭素から水素及び二酸化炭素を生成する第 2 の電気化学反応器と、
 を有し、

前記第 2 の電気化学反応器は、

鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、
 コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、
 前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、
 を有することを特徴とする複合電気化学反応器。

【請求項 3】

電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、
 前記カソード電極に向けて水蒸気及び一酸化炭素を含むガスを供給する工程と、
 を有し、

前記電気化学反応器は、

鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、
 コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、
 前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、
 を有することを特徴とする水素及び二酸化炭素の製造方法。

【請求項 4】

複合電気化学反応器の前記第 1 の電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、

前記複合電気化学反応器の前記第 2 の電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、

前記第 1 の電気化学反応器の前記カソード電極に向けてメタン及び二酸化炭素を含むガスを供給する工程と、

を有し、

前記複合電気化学反応器は、

メタン及び二酸化炭素から水素及び一酸化炭素を生成する第 1 の電気化学反応器と、
 水蒸気及び前記第 1 の電気化学反応器により生成された一酸化炭素から水素及び二酸化炭素を生成する第 2 の電気化学反応器と、

を有し、

前記第 2 の電気化学反応器は、

鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、
 コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、
 前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、
 を有することを特徴とする水素及び二酸化炭素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

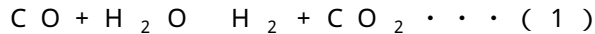
50

本発明は、電気化学反応器並びにそれを使用した水素及び二酸化炭素の製造方法等に関する。

【背景技術】

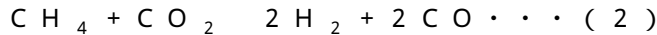
【0002】

(1)式で示すように、一酸化炭素及び水蒸気から水素及び二酸化炭素を得ることができる。



【0003】

水素は燃料電池の燃料として使用することができる。二酸化炭素をメタンと反応させると、(2)式で示すように、水素及び一酸化炭素を得ることができる。



【0004】

この反応で得られた一酸化炭素は(1)式の反応に用いることができる。従って、(1)式の反応及び(2)式の反応を組み合わせれば、温室効果ガスである二酸化炭素及びメタンを反応系外に放出することなく水素を製造することができる。メタンは天然ガスに含有され、また、家畜の排泄物及び下水の汚泥のメタン発酵で発生したガス、いわゆるバイオガスにも含有されている。

【0005】

しかしながら、従来、(1)式の反応を効率よく生じさせることは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2009/157454号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】74th CATSJ Meeting Abstract, Vol. 36, No. 1 B06, pp. 452-455 (1994)

【非特許文献2】J. Power Sources, 182(2) (2008) 496-502

【非特許文献3】Inter. J. Hydro. Energy, 36(14) (2011) 8307-8315

【非特許文献4】Ceram. Inter., 35 (2009) 2023-2028

【非特許文献5】J. Ceram. Soc. Japan, 117(11) (2009) 1147-1152

【非特許文献6】Ceram. Inter., 38 (2012) 6713-6721

【非特許文献7】J. Ceram. Soc. Japan, 119(11) (2011) 763-769

【非特許文献8】The Japan Institute of Metals (Ed.), Metal Data Book, Maruzen, Tokyo, 1987, pp.12-13

【非特許文献9】Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, p.867

【非特許文献10】J. Radio. Nucl. Chem. Lett., 118(1) (1987) 33-43

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、一酸化炭素及び水蒸気から高効率で水素及び二酸化炭素を製造することができる電気化学反応器並びにそれを使用した水素及び二酸化炭素の製造方法等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る電気化学反応器は、鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明に係る水素及び二酸化炭素の製造方法は、上記の電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、前記カソード電極に向けて水蒸気及び一酸化炭素を含むガスを供給する工程と、を有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る複合電気化学反応器は、メタン及び二酸化炭素から水素及び一酸化炭素を生成する第1の電気化学反応器と、水蒸気及び前記第1の電気化学反応器により生成された一酸化炭素から水素及び二酸化炭素を生成する第2の電気化学反応器と、を有し、前記第2の電気化学反応器は、鉄及びガドリニウム固溶セリアを含有するアノード電極と、コバルト及びガドリニウム固溶セリアを含有するカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、ガドリニウム固溶セリアを含有する多孔質の電解質膜と、を有することを特徴とする。

10

【 0 0 1 2 】

本発明に係る他の水素及び二酸化炭素の製造方法は、上記の複合電気化学反応器の前記第1の電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、前記複合電気化学反応器の前記第2の電気化学反応器のアノード電極とカソード電極との間に電圧を印加する工程と、前記第1の電気化学反応器の前記カソード電極に向けてメタン及び二酸化炭素を含むガスを供給する工程と、を有することを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、高い効率で一酸化炭素及び水蒸気から水素及び二酸化炭素を製造することができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の実施形態に係る電気化学反応器の構成を示す模式図である。

【 図 2 】 図 2 は、GDC粉体を作製する方法を示す図である。

【 図 3 】 図 3 は、アノード電極用の粉体を作製する方法を示す図である。

【 図 4 】 図 4 は、カソード電極用の粉体を作製する方法を示す図である。

【 図 5 】 図 5 は、アノード電極用の粉体及びカソード電極用の粉体から共焼結体を作製する方法を示す図である。

30

【 図 6 】 図 6 は、シフト反応における標準ギブス自由エネルギー変化 (G^0) の温度依存性を示すグラフである。

【 図 7 】 図 7 は、出口ガスの組成を示すグラフである。

【 図 8 】 図 8 は、シフト反応前後のカソード電極におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【 図 9 】 図 9 は、シフト反応前後のアノード電極におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【 図 10 】 図 10 は、出口ガスの流量及び電流密度を示すグラフである。

【 図 11 】 図 11 は、200 ~ 400 で30時間の反応中の出口ガスの組成を示すグラフである。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施形態について添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は、本発明の実施形態に係る電気化学反応器の構成を示す模式図である。

【 0 0 1 6 】

本実施形態に係る複合電気化学反応器1には、図1に示すように、炭酸ガス改質用の電気化学反応器10、及びシフト反応用の電気化学反応器20が含まれている。

【 0 0 1 7 】

電気化学反応器10では、アノード電極11とカソード電極12との間に、ガドリニウム固溶セリア (GDC : gadolinium-doped ceria) の電解質膜13が挟持されている。ア

50

ノード電極 11 は、例えば触媒金属 M_A と GDC との混合物の多孔質体から構成されている。カソード電極 12 は、例えば触媒金属 M_C と GDC との混合物の多孔質体から構成されている。例えば、触媒金属 M_C は Ni 及び / 又は Ru であり、触媒金属 M_A は Ru 及び / 又は Cu である。電解質膜 13 は、例えば GDC の多孔質体から構成されている。GDC の組成は特に限定されないが、例えば $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ で表される。このようにして、電気化学反応器 10 が構成されている。

【0018】

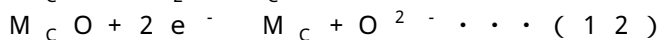
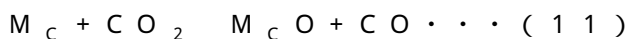
電気化学反応器 20 では、アノード電極 21 とカソード電極 22 との間に、GDC の電解質膜 23 が挟持されている。アノード電極 21 は、例えば鉄 (Fe) 及び GDC を含む混合物の多孔質体から構成され、その開気孔率は、例えば 41% 程度である。カソード電極 22 は、例えばコバルト (Co) 及び GDC を含む混合物の多孔質体から構成され、その開気孔率は、例えば 43% 程度である。電解質膜 23 は、例えば GDC の多孔質体から構成されている。GDC の組成は特に限定されないが、例えば $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ で表される。例えば、アノード電極 21 の厚さは 5 mm 程度、カソード電極 22 の厚さは 5 mm 程度、電解質膜 23 の厚さは 0.5 mm 程度である。ここでいう厚さとは、アノード電極 21 とカソード電極 22 とを結ぶ方向における寸法である。このようにして、電気化学反応器 20 が構成されている。

【0019】

ここで、本実施形態に係る複合電気化学反応器 1 の動作について説明する。電気化学反応器 10 及び 20 は、例えば、アノード電極 11 とカソード電極 22 とが対向するように管 2 に入れられて使用される。電気化学反応器 10 では、アノード電極 11 とカソード電極 12 との間に 1 V ~ 5 V 程度の電圧が印加され、電気化学反応器 20 では、アノード電極 21 とカソード電極 22 との間に 1 V ~ 5 V 程度の電圧が印加される。また、例えば、電気化学反応器 10 の温度は 700 ~ 800 程度とされ、電気化学反応器 20 の温度は 300 ~ 500 とされる。

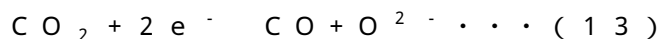
【0020】

カソード電極 12 に向けて、メタン (CH_4) 及び二酸化炭素 (CO_2) を含む原料ガスが供給されると、カソード電極 12 において、(11) 式 ~ (12) 式に示す反応が生じる。



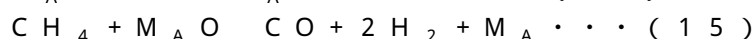
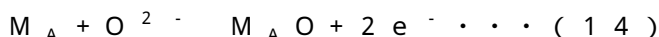
【0021】

従って、カソード電極 12 では、(13) 式に示す二酸化炭素の還元反応が生じることとなる。



【0022】

この還元反応で生じた酸化物イオン (O^{2-}) は一酸化炭素 (CO) 及びメタン (CH_4) と共に電解質膜 13 を透過し、アノード電極 11 まで到達する。そして、酸化物イオン (O^{2-}) 及びメタン (CH_4) がアノード電極 11 に到達すると、アノード電極 11 において、(14) 式 ~ (15) 式に示す反応が生じる。



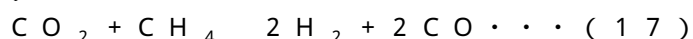
【0023】

従って、アノード電極 11 では、(16) 式に示すメタンの酸化反応が生じることとなる。



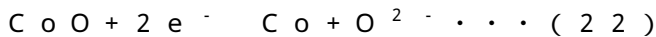
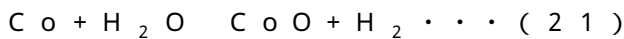
【0024】

(13) 式及び (16) 式より、電気化学反応器 10 における全反応の反応式は、(17) 式で表わされる。



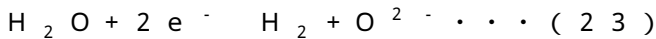
【0025】

このように、電気化学反応器10により、二酸化炭素及びメタンから水素及び一酸化炭素が生成される。そして、カソード電極22に、電気化学反応器10により生成された一酸化炭素及び水素を含むガス並びに水蒸気が供給されると、カソード電極22において、(21)式～(22)式に示す反応が生じる。



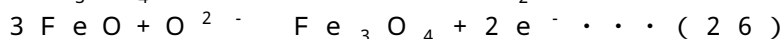
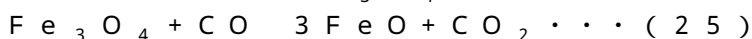
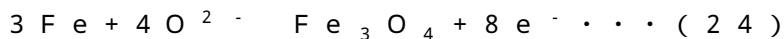
【0026】

従って、カソード電極22では、(23)式に示す水蒸気の還元反応が生じることとなる。



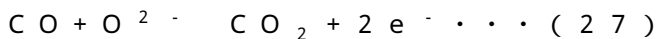
【0027】

この還元反応で生じた酸化物イオン(O^{2-})は水素(H_2)及び一酸化炭素(CO)と共に電解質膜23を透過し、アノード電極21まで到達する。そして、酸化物イオン(O^{2-})、水素(H_2)及び一酸化炭素(CO)がアノード電極21に到達すると、アノード電極21において、(24)式～(26)式に示す反応が生じる。



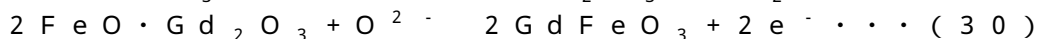
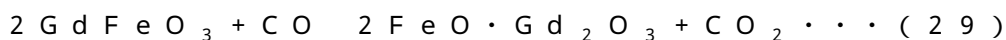
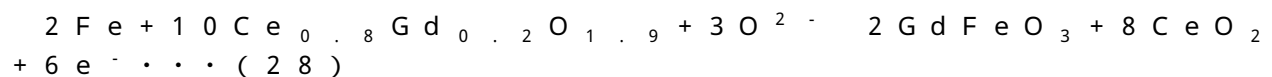
【0028】

(25)式及び(26)式より、アノード電極21では、(27)式に示す一酸化炭素の酸化反応が生じることとなる。 Fe_3O_4 のFe原子価の変化($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)が一酸化炭素(CO)と酸化物イオン(O^{2-})との間の反応を促進する。



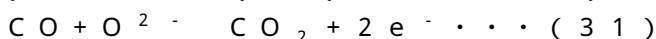
【0029】

更に、酸化物イオン(O^{2-})、水素(H_2)及び一酸化炭素(CO)がアノード電極21に到達すると、アノード電極21において、(28)式～(30)式に示す反応も生じる。



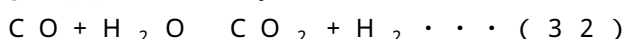
【0030】

(29)式及び(30)式より、アノード電極21では、(31)式に示す一酸化炭素の酸化反応も生じることとなる。 GdFeO_3 のFe原子価の変化($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)が一酸化炭素(CO)と酸化物イオン(O^{2-})との間の反応を促進する。



【0031】

(23)式、(27)式、及び(31)式より、電気化学反応器20では、(32)式に示す反応が生じる。

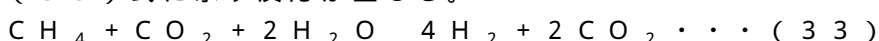


【0032】

このように、電気化学反応器20により、一酸化炭素及び水蒸気から二酸化炭素及び水素が生成される。

【0033】

そして、電気化学反応器10及び電気化学反応器20を含む複合電気化学反応器1では、(33)式に示す反応が生じる。



【0034】

つまり、複合電気化学反応器1を用いれば、メタン、二酸化炭素及び水蒸気から水素及

10

20

30

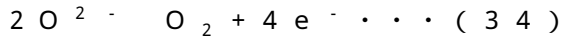
40

50

び二酸化炭素を製造することができる。(33)式より、電気化学反応器20から排出されるガスには、概ね67体積%の水素及び33体積%の二酸化炭素が含まれる。

【0035】

電気化学反応器20から排出される二酸化炭素は、再び電気化学反応器10に供給して再利用することができる。また、電気化学反応器20から排出される二酸化炭素を低温加圧下でドライアイスとして水素から分離してもよい。アノード電極21に含まれるFeが、(34)式で表される酸素ガスの生成(副反応)を抑制することができる。このため、高い効率で水素を得ることができる。



【0036】

メタンとしては天然ガス及びバイオガス等に含まれたものを用いることができる。本実施形態は、バイオガスの利用に特に好適である。これは、バイオガスは50体積%~70体積%のメタン及び30体積%~50体積%の二酸化炭素を含有していることが多いからである。つまり、バイオガスはカソード電極22に供給するメタンのみならず二酸化炭素をも含有しているからである。

【0037】

次に、電気化学反応器20を製造する方法について説明する。

【0038】

まず、GDC粉体を作製する。図2は、GDC粉体を作製する方法を示す図である。GDC粉体の作製では、まず、0.2MのCe(NO₃)₃水溶液及び0.2MのGd(NO₃)₃水溶液を、Ce及びGdのモル比を4対1として混合する(Ce:Gd=4:1)。次いで、この混合液を0.4Mのシュウ酸水溶液に加え、共沈させる。この結果、シュウ酸塩共沈物が得られる。その後、ろ過及び乾燥を行う。例えば、乾燥の温度は100とし、その時間は24時間とする。続いて、600で1時間の仮焼を空気中で行う。次いで、直径が3mmのアルミナ球を用いたボールミルにより粉化を24時間行い、GDC粉体を得る。

【0039】

次いで、アノード電極21用の粉体及びカソード電極22用の粉体を個別に作製する。図3は、アノード電極21用の粉体を作製する方法を示す図であり、図4は、カソード電極22用の粉体を作製する方法を示す図である。図5は、アノード電極21用の粉体及びカソード電極22用の粉体から共焼結体を作製する方法を示す図である。

【0040】

アノード電極21用の粉体の作製では、図3に示すように、まず、Fe(NO₃)₃・9H₂Oを600で2時間、空気中で仮焼する。仮焼により熱分解が生じ、Fe₂O₃粉体得られる。次いで、Fe₂O₃粉体及びGDC粉体をFe量に換算してFe:GDC=30:70の体積比で混ぜ合わせ、この混合物の懸濁液(サスペンション)を作製する。溶媒には水を用いる。このサスペンションの作製に際しての攪拌は手動で行い、その時間は20分間とする。その後、自然乾燥を2日間、空気中で行う。この結果、アノード電極21用の粉体として、Fe₂O₃-GDC粉体得られる。

【0041】

カソード電極22用の粉体の作製では、図4に示すように、まず、粉碎したGDC粉体及び0.4MのCo(NO₃)₂水溶液をCo量に換算してCo:GDC=30:70の体積比で混ぜ合わせ、この混合物の懸濁液(サスペンション)を作製する。このサスペンションの作製に際しての攪拌時間は、例えば24時間とする。次いで、凍結乾燥を行い、更に、800で2時間の仮焼を空気中で行う。この結果、カソード電極22用の粉体として、Co₃O₄-GDC粉体得られる。

【0042】

そして、図5に示すように、アノード電極21用の粉体の層とカソード電極22用の粉体の層との間に電解質膜23用のGDC電解質粉体の層を挟み込み、80MPaで一軸加圧成形(積層方向の加圧)を1分間行う。次いで、150MPaでの等方加圧成形を1分

10

20

30

40

50

間行う。その後、800 で2時間の共焼結を空気中で行う。その後、800 程度で、3体積%程度の H_2O を含む H_2 ガスを50ml/分の流量で24時間、カソード電極22側から供給することにより、カソード電極22用の粉体中の Co_3O_4 を Co に還元し、アノード電極21用の粉体中の Fe_2O_3 を Fe に還元する。これらの一連の処理により、アノード電極21、カソード電極22及び電解質膜23を備えた電気化学反応器を製造することができる。

【0043】

次に、本発明者らが行った実験について説明する。この実験では、上記の実施形態と同様の構成の電気化学反応器を構築し、この電気化学反応器の特性の調査を行った。

【0044】

先ず、上記の実施形態と同様の方法で共焼結までの処理を行った。アノード電極21用の粉体の層の厚さは5mm、カソード電極22用の粉体の層の厚さは5mm、電解質膜23用のGDC電解質粉体の層の厚さは0.5mmとした。GDC電解質粉体の層の直径は10mmとした。次いで、アノード電極21用の粉体の層及びカソード電極22用の粉体の層の各々に、Pt線を溶接したPtメッシュを接着した。接着にはPtペーストを用いた。また、これら3層の積層体をアルミナホルダに設置し、その後900 で10分間、ガラスリングを加熱することで封着を行った。続いて、800 まで冷却し、3体積%程度の H_2O を含む H_2 ガスを50ml/分の流量で24時間、カソード電極22側から供給することにより、カソード電極22用の粉体中の Co_3O_4 を Co に還元し、アノード電極21用の粉体中の Fe_2O_3 を Fe に還元した。このようにして、アノード電極21、カソード電極22及び電解質膜23を備えた電気化学反応器20を得た。次いで、ポテンシostat (HA-501G, Hokuto Denko Co., Japan) によりアノード電極21とカソード電極22との間に1Vの電圧を印加した上で、10体積%の CO 及び90体積%の Ar の混合ガスに更に水蒸気を混合させたガスをカソード電極22に向けて供給した。 CO 及び Ar の混合ガスの流量は81.2ml/分とし、水の流量は2.9ml/時とした。このときの CO/H_2O のモル比は1/7.35である。

【0045】

そして、出口ガスの組成を100 で分析した。この分析には、活性炭(60/80メッシュ)及び熱伝導度検出器を有するガスクロマトグラフィ(GC7100, J-Science Lab Co. Ltd., Japan)を用いた。また、X線回折装置(RINT 2200PCH/KG, Rigaku Co., Japan)を用いてアノード電極21及びカソード電極22を構成する物質の解析を行った。

【0046】

図6に、(32)式で表されるシフト反応における標準ギブス自由エネルギー変化(G^0)の温度依存性を示す。水素ガスは857 以下で発生する。 H_2O ガスの分解エネルギーを減少させるために反応温度は低いことが望ましい。非特許文献7に記載されたシフト反応に用いられるサーメット触媒($Co-Mo-K/Al_2O_3$ 、 Ru/Fe_2O_3 、 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 、 Au/CeO_2 、 Pt/CeO_2 、 Au/TiO_2)は200 ~ 350 の比較的低温で高い性能を示しており、図6に示す熱力学計算の結果と一致する。

【0047】

図7に、上記の方法で測定した出口ガスの組成を示す。電気化学反応器20の温度は400 ~ 700 とした。一定の温度でガス割合を測定した後、印加電圧のスイッチを切り、供給ガスをアルゴンガスに切り換えた。反応温度が次の温度に達した後、 CO ガスと水蒸気を再び供給し、電圧を印加した。したがって、反応温度が変化した後、ガス組成は時間とともに次第に定常状態に達した。図7に示すように、水素及び二酸化炭素を同程度に大量に含む混合ガスが得られた。また、水素の割合は温度が低いほど高かった。この結果も、図6に示す熱力学計算の結果と一致する。更に、酸素ガスの生成量はいずれの温度においても少なかった。酸素ガスの生成は(34)式に示す放電と関係づけられる。

【0048】

図8に、700 でのシフト反応前後のカソード電極22におけるX線回折パターンを

10

20

30

40

50

示す。図 8 中の (a) はシフト反応前の X 線回折パターンを示し、(b) はシフト反応後の X 線回折パターンを示す。上記のように、シフト反応の前に Co_3O_4 は水素により金属 Co に還元されている。そして、金属 Co はシフト反応における触媒として作用する。 $200 \sim 260^\circ$ に現れている散乱した回折ピークは、電気化学反応器を固定するために用いた型の材料であるフェノール樹脂に起因する。

【 0049 】

図 9 に、 700° でのシフト反応前後のアノード電極 21 における X 線回折パターンを示す。図 9 中の (a) はシフト反応前の X 線回折パターンを示し、(b) はシフト反応後の X 線回折パターンを示す。 Fe_2O_3 及び GdC は空気中でほとんど反応することなく、化学的に安定だった。シフト反応後のアノード電極 21 には、 Fe 、 Fe_3O_4 及び、 GdFeO_3 、及び GdC の存在が確認された。

10

【 0050 】

図 8 及び図 9 に示す結果から、上記の (21) 式 ~ (32) 式の反応が生じていることが裏付けられた。

【 0051 】

図 10 に、上記の方法で測定した出口ガスの流量及び電流密度を示す。カソード電極 22 に向けて供給したガスの温度は $400 \sim 700^\circ$ とした。図 10 に示すように、いずれの温度においても安定した流量のガスが得られた。電流密度は、 $400 \sim 600^\circ$ では、温度の上昇に伴って低下するという傾向が現れた。この結果は、低い電気伝導度を有する Fe_3O_4 及び GdFeO_3 が、 Fe を含有するアノード電極 21 の酸化により生成したことを裏付けていると考えられる ((24 式) 及び (28 式) 参照)。非特許文献 9 によれば Fe_3O_4 の電気伝導度は 77 で $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、非特許文献 10 によれば GdFeO_3 の電気伝導度は $280 \sim 560$ で $0.33 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、非特許文献 8 によれば Fe の電気伝導度は 400 で $2.3 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。電流密度が 700° で 600° よりも高くなったが、これは、電解質膜 23 を透過する酸化物イオン (O^{2-}) の拡散係数が 700° において 600° よりも高かったためであると考えられる。これが、(26) 式の反応及び (30) 式の反応を促進させている。

20

【 0052 】

図 11 に、電気化学反応器の $200 \sim 400^\circ$ での耐久性を示す。 200° 、 300° 、 400° の各温度で 10 時間運転し、電気化学反応器の出口ガスの組成を調べた。 400° では、反応開始から 2 時間は水素ガスの割合が徐々に増加し、その後 8 時間にわたり水素及び二酸化炭素が安定的に生成した。温度の低下に伴い、水素ガスの割合は低下した。上記の $400 \sim 700^\circ$ での水素割合は低温ほど高くなるという傾向も考慮すると、この電気化学反応器では 400° で最も効率よくシフト反応が進行することが分かった。

30

【 0053 】

なお、上記実施形態は、何れも本発明を実施するにあたっての具体化の例を示したものに過ぎず、これらによって本発明の技術的範囲が限定的に解釈されてはならないものである。すなわち、本発明はその技術思想、又はその主要な特徴から逸脱することなく、様々な形で実施することができる。

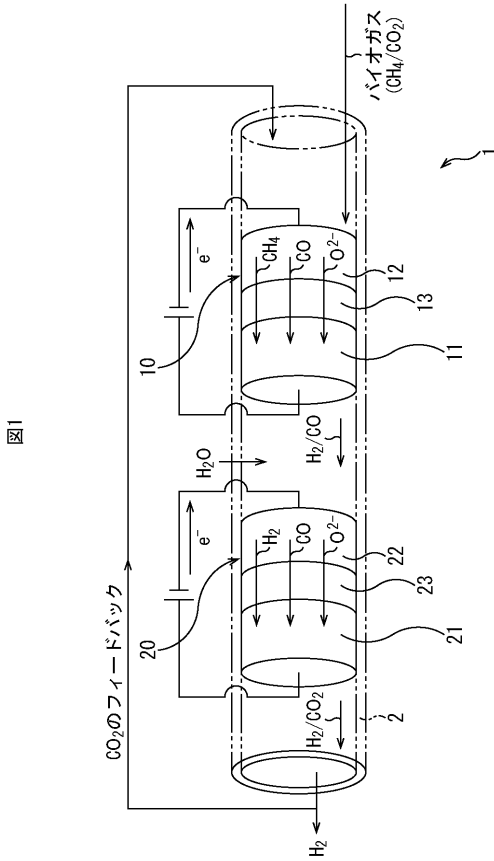
40

【 産業上の利用可能性 】

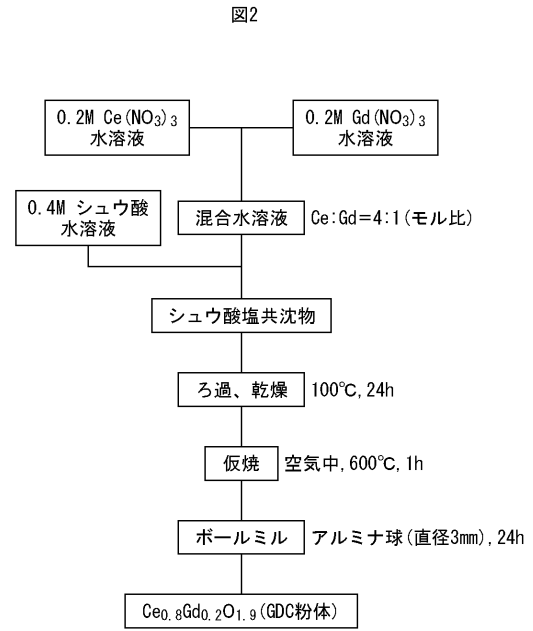
【 0054 】

本発明は、例えば、電気化学反応器に関連する産業に利用することができる。

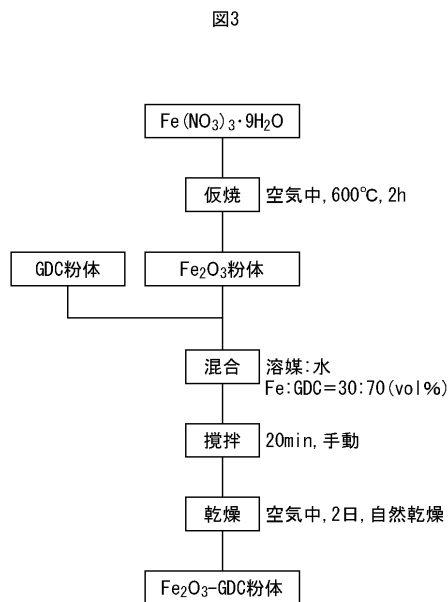
【 図 1 】



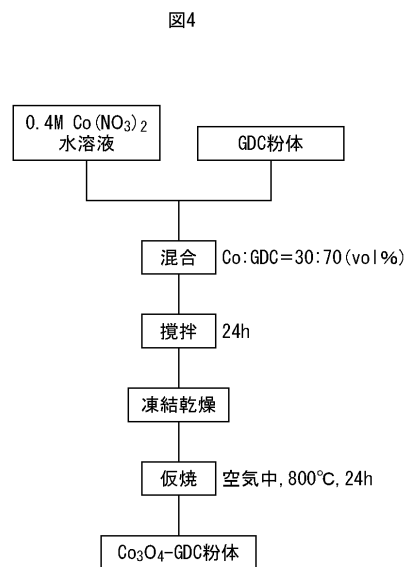
【 図 2 】



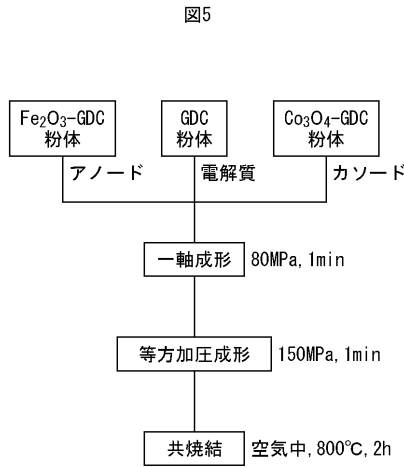
【 図 3 】



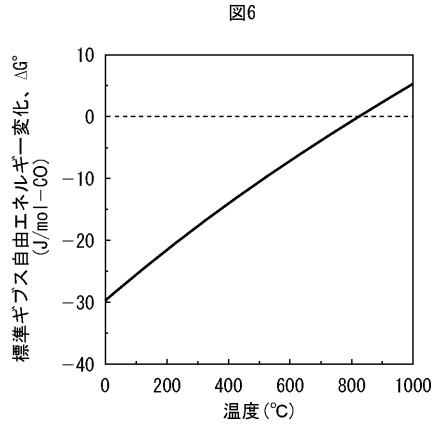
【 図 4 】



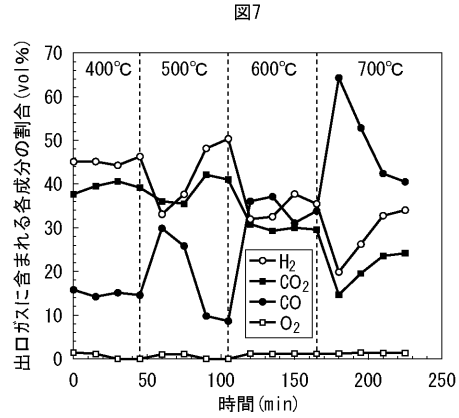
【 図 5 】



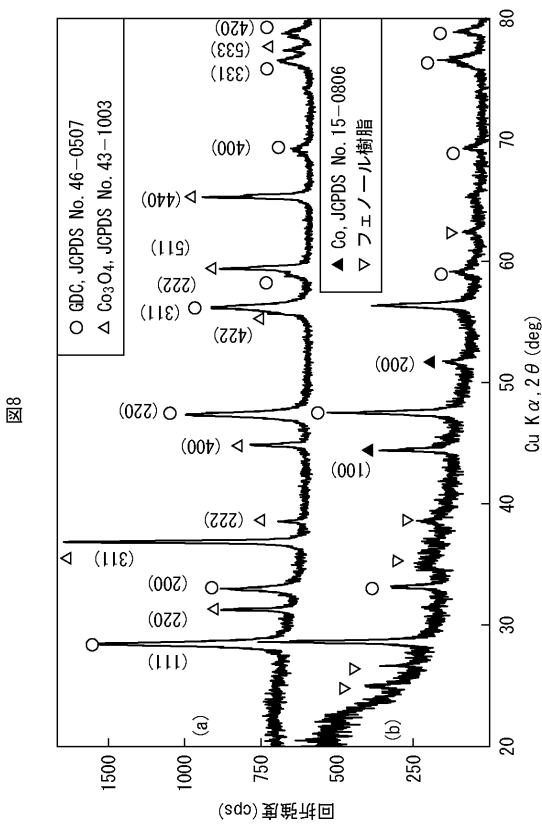
【 図 6 】



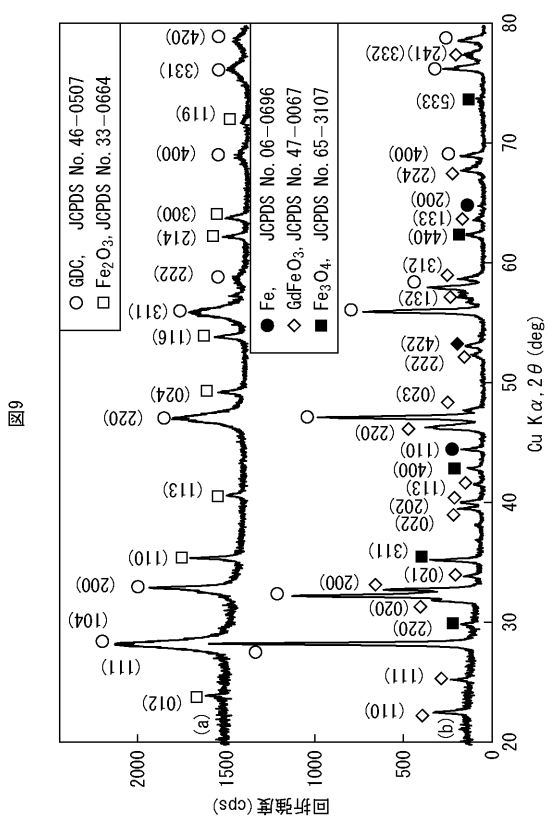
【 図 7 】



【 図 8 】

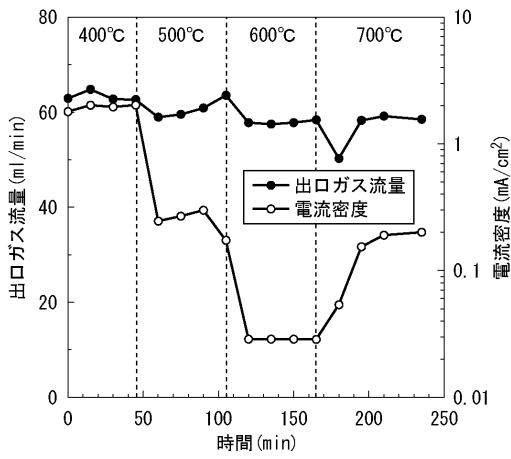


【 図 6 】



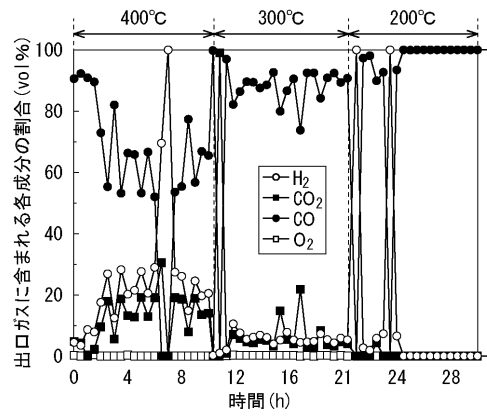
【 図 1 0 】

図10



【 図 1 1 】

図11



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070991

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25B11/04(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i, C25B1/02(2006.01)i, C25B9/08(2006.01)i, C25B11/06(2006.01)i, C25B13/02(2006.01)i, C25B13/04(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C25B11/04, C25B1/00, C25B1/02, C25B9/08, C25B11/06, C25B13/02, C25B13/04</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2010-232134 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraph [0026] (Family: none) | 1-4 |
| A | WO 2009/157454 A1 (Kagoshima University), 30 December 2009 (30.12.2009), claims & JP 5376381 B | 1-4 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 30 October, 2014 (30.10.14) | | Date of mailing of the international search report 11 November, 2014 (11.11.14) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 0 9 9 1 | |
|---|--|--|---------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B11/04(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i, C25B1/02(2006.01)i, C25B9/08(2006.01)i, C25B11/06(2006.01)i, C25B13/02(2006.01)i, C25B13/04(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B11/04, C25B1/00, C25B1/02, C25B9/08, C25B11/06, C25B13/02, C25B13/04 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年 | | | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | |
| A | JP 2010-232134 A (三菱マテリアル株式会社) 2010.10.14, 【特許請求の範囲】【0026】 (ファミリーなし) | 1-4 | |
| A | WO 2009/157454 A1 (国立大学法人 鹿児島大学) 2009.12.30, 【特許請求の範囲】 & JP 5376381 B | 1-4 | |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | | の日の後に公表された文献 | |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」同一パテントファミリー文献 | |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| 国際調査を完了した日 30.10.2014 | | 国際調査報告の発送日 11.11.2014 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 称屋 健太郎 | 4E 5372 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 | |

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
|--------------------------------|--|--|---------|-------|---|------------|
| C 2 5 B 11/03 (2006.01) | | | C 2 5 B | 11/03 | | |
| C 2 5 B 11/04 (2006.01) | | | C 2 5 B | 11/04 | Z | |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4K021 AA01 BA01 BA02 BA08 BB05 BC01 BC03 BC07 DB07 DB11
DB18 DB19 DB40 DC03 DC13

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。