

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年12月30日(30.12.2009)

PCT

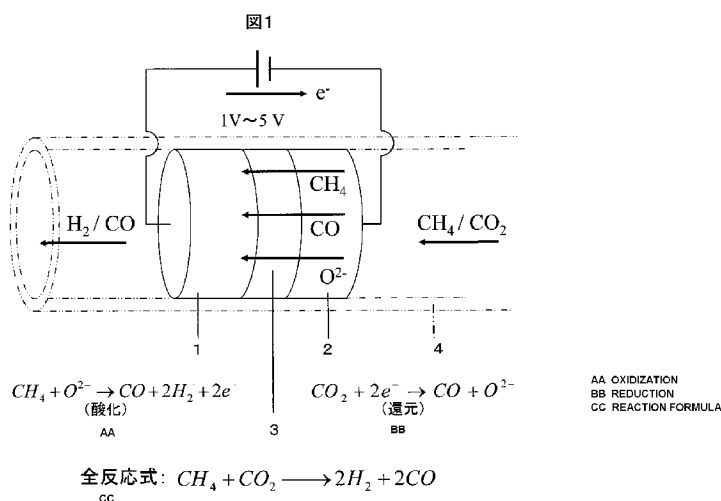
(10) 国際公開番号  
WO 2009/157454 A1

- (51) 国際特許分類: C25B 1/02 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061426
- (22) 国際出願日: 2009年6月23日(23.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2008-169449 2008年6月27日(27.06.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 鹿児島大学 (KAGOSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 Kagoshima (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 好洋 (HIRATA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒8908580 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 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 國分 孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目17番8号 NBF池袋シティビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROCHEMICAL REACTOR AND FUEL GAS MANUFACTURING METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 電気化学反応器及びそれを使用した燃料ガスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: An electrolyte film (3) is sandwiched between an anode electrode (1) and a cathode electrode (2). The anode electrode (1) is made from, for example, a mixture of SrRuO<sub>3</sub> and GDC. The cathode electrode (2) is made from, for example, a mixture of Ni and GDC. Moreover, the electrolyte film (3) is made from, for example, a porous material of GDC. Moreover, the electrolyte film (3) has a thickness in the order of 50 μm, for example. Thus, an electrochemical reactor is configured. The electrochemical reactor is inserted into a tube (4), for example, for use.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/157454 A1

---

アノード電極（１）とカソード電極（２）との間に電解質膜（３）が挟持されている。アノード電極（１）は、例えば $\text{SrRuO}_3$ とGDCとの混合物から構成され、カソード電極（２）は、例えばNiとGDCとの混合物から構成されている。また、電解質膜（３）は、例えばGDCの多孔質体から構成されている。また、電解質膜（３）の厚さは、例えば $50\ \mu\text{m}$ 程度である。このようにして、電気化学反応器が構成されている。このような電気化学反応器は、例えば管（４）に入れられて使用される。

## 明 細 書

発明の名称：

電気化学反応器及びそれを使用した燃料ガスの製造方法

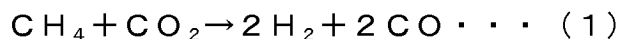
### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化還元反応を利用した燃料ガスの合成に好適な電気化学反応器及びそれを使用した燃料ガスの製造方法に関する。

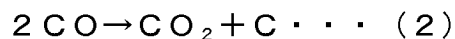
### 背景技術

[0002] 家畜排泄物及び下水処理場のメタン発酵で発生するバイオガスはメタン（ $\text{CH}_4$ ）60%及び二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）40%を含んでいる。これらの反応により生成する水素及び一酸化炭素は種々の燃料として利用できる。また、二酸化炭素をバイオガスと再度混合することで、燃料のクローズドシステムの確立が可能となる。

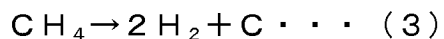
[0003] 従来、電極での酸化還元反応を利用して、 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 系ガスから $\text{H}_2$ - $\text{CO}$ 系燃料ガスを合成する方法として、Ni触媒を用いたメタンの $\text{CO}_2$ ドライリフォーミングがある。このドライリフォーミングは（1）式で表される。



[0004] しかしながら、ドライリフォーミングでは、（2）式に示すように、600°C未満の温度で一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）が $\text{CO}_2$ 及びCに不均化反応を起こす。このため、600°C以上の高温で処理を行う必要がある。



[0005] 一方、高温下では、（3）式に示すように、 $\text{CH}_4$ 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、析出した炭素により、反応ガスの閉塞が生じる。



[0006] このように、従来のドライリフォーミングでは、どのような温度で処理を行っても、高効率で燃料ガスを合成することができない。

### 先行技術文献

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1：セラミックス、39巻、No. 3、pp. 199-204 (2004)

非特許文献2：74th CATSJ Meeting Abstract, vol. 36, No. 1B06, pp. 452-455 (1994)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、高い効率で燃料ガスを合成することができる電気化学反応器及びそれを使用した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

[0009] 本願発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す発明の諸態様に想到した。

[0010] 本発明に係る電気化学反応器は、ルテニウムを含有するアノードと、ルテニウム又はニッケルを含有するカソードと、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、酸化物イオン導電性を示す金属酸化物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。

[0011] 本発明に係る燃料ガスの製造方法は、ルテニウムを含有するアノード電極と、ルテニウム又はニッケル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、酸化物イオン導電性を示す金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、を有す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、前記アノード電極と前記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

[0012] 本発明によれば、アノード電極及びカソード電極において酸化還元反応を生じさせることができる。従って、メタン及び二酸化炭素を含むガスから水素ガス及び一酸化炭素ガスを高温化で製造する場合であっても、炭素の析出

を抑制することができ、高い効率で燃料ガスを得ることができる。

### 図面の簡単な説明

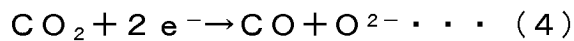
- [0013] [図1] 図1は、本発明の実施形態に係る電気化学反応器の構成を示すフローチャートである。
- [図2] 図2は、GDC電解質粉体を作製する方法を示す図である。
- [図3] 図3は、 $\text{SrRuO}_3$ 粉体を作製する方法を示す図である。
- [図4] 図4は、電気化学反応器を製造する方法を示す図である。
- [図5] 図5は、第1の実験の結果を示すグラフである。
- [図6A] 図6Aは、第2の実験の内容を示す図である。
- [図6B] 図6Bは、第2の実験の結果を示す図である。
- [図7] 図7は、第3の実験の結果を示すグラフである。
- [図8] 図8は、第4の実験の結果を示すグラフである。
- [図9] 図9は、第5の実験の結果を示すグラフである。
- [図10] 図10は、第6の実験の結果を示すグラフである。
- [図11] 図11は、第7の実験の結果を示すグラフである。
- [図12] 図12は、第8の実験の結果を示すグラフである。
- [図13] 図13は、同じく、第8の実験の結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

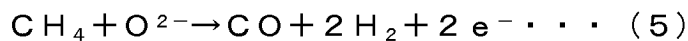
- [0014] 以下、本発明の実施形態について添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は、本発明の実施形態に係る電気化学反応器の構成を示すフローチャートである。
- [0015] 本実施形態に係る電気化学反応器では、図1に示すように、アノード電極1とカソード電極2との間に電解質膜3が挟持されている。アノード電極1は、例えば $\text{SrRuO}_3$ と $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ （以下、GDCともいう）との混合物から構成され、カソード電極2は、例えばNiとGDCとの混合物から構成されている。また、電解質膜3は、例えばGDCの多孔質体から構成されている。また、電解質膜3の厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度、例えば $50\mu\text{m}$ である。このようにして、電気化学反応器が構成されている。

このような電気化学反応器は、例えば管 4 に入れられて使用される。

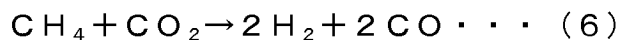
[0016] ここで、本実施形態に係る電気化学反応器の動作について説明する。この電気化学反応器では、アノード電極 1 とカソード電極 2 との間に 1 V ~ 5 V 程度の電圧が印加される。そして、カソード電極 2 に向けて、 $\text{CH}_4$  及び  $\text{CO}_2$  系の原料ガスが供給されると、カソード電極 2 において、(4) 式に示すように、還元反応が生じる。



[0017] この還元反応で生じた酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) は電解質膜 3 を透過し、アノード電極 1 まで到達する。アノード電極 1 には  $\text{CH}_4$  ガスも到達する。そして、酸化物イオン及び  $\text{CH}_4$  ガスがアノード電極 1 に到達すると、アノード電極 1 において、(5) 式に示すように、酸化反応が生じる。



[0018] 従って、この電気化学反応器における全反応の反応式は、(6) 式で表わされる。



[0019] つまり、本実施形態によれば、 $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$  系ガスから  $\text{H}_2 - \text{CO}$  系燃料ガスを合成することができる。また、(5) 式に示されるように、輸送された酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) とメタンとの反応が進行するため、従来のドライリフォーミングのような  $\text{CH}_4$  の熱分解を抑制することができる。従って、高い効率で  $\text{H}_2 - \text{CO}$  系燃料ガスを製造することができる。

[0020] 次に、上述のような電気化学反応器を製造する方法について説明する。

[0021] 先ず、アノード電極 1 及びカソード電極 2 に用いる GDC 電解質粉体を作製する方法について説明する。図 2 は、GDC 電解質粉体を作製する方法を示す図である。GDC 電解質粉体の粉体では、先ず、0.2 M の  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  水溶液及び 0.2 M の  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を、Ce 及び Gd のモル比を 4 対 1 として混合する ( $\text{Ce} : \text{Gd} = 4 : 1$ )。次いで、この混合液を 0.4 M のシュウ酸水溶液に加え、共沈させる。その後、ろ過及び乾燥を行う。例えば、乾燥の温度は  $100^\circ\text{C}$  とし、その時間は 24 時間とする。続いて、

600°Cでの仮焼を2時間行う。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行い、GDC粉体を得る。

[0022] 次に、アノード電極1に用いるSrRuO<sub>3</sub>粉体を作製する方法について説明する。図3は、SrRuO<sub>3</sub>粉体を作製する方法を示す図である。まず、0.2MのSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液及び0.2MのRuCl<sub>3</sub>水溶液を、Sr<sup>2+</sup>及びRu<sup>3+</sup>のモル比を1対1として混合する(Sr<sup>2+</sup>:Ru<sup>3+</sup>=1:1)。次いで、この混合液を1.0Mのアンモニア水溶液に加え、共沈させる。その後、凍結乾燥を行う。続いて、1000°Cでの仮焼を2時間行い、SrRuO<sub>3</sub>粉体を得る。

[0023] 次に、電気化学反応器を製造する方法について説明する。図4は、電気化学反応器を製造する方法を示す図である。まず、アノード電極1及びカソード電極2を個別に作製する。

[0024] アノード電極1の作製では、SrRuO<sub>3</sub>粉体及びGDC電解質粉体を30対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における固体量は、10体積%程度とする。次いで、凍結乾燥を行い、更に600°Cでの焼成を1時間行う。この結果、アノード電極1が作製される。

[0025] カソード電極2の作製では、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びGDC電解質粉体をNi量に換算してNi: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における固体量は、10体積%程度とする。次いで、凍結乾燥を行い、更に600°Cでの焼成を1時間行う。この結果、カソード電極2が作製される。

[0026] そして、アノード電極1とカソード電極2との間に電解質膜3としてGDCフィルムを挟み込み、200MPaの一軸プレス成形を1分間行う。なお、GDCフィルムとしては、GDCを30体積%含有している非水系サスペンションのドクターブレード法で成膜されたものを用いることができる。前ブレードの高さを150μm、後ブレードの高さを80μmとしたドクターブレードにより、厚さが50μm程度のGDCフィルムを作製することができる。

きる。

- [0027] 電解質膜 3 の挟み込み後には、 $1200^{\circ}\text{C}$ での焼結を2時間行う。次いで、 $50\text{ml}/\text{分}$ の水素雰囲気下、 $800^{\circ}\text{C}$ で24時間の還元処理を行うことにより、カソード電極 2 中の  $\text{NiO}$  を  $\text{Ni}$  に還元する。これらの一連の処理により、電気化学反応器を製造することができる。
- [0028] なお、アノード電極の材料は、 $\text{Ru}$ が含まれていれば上記のものに限定されない。例えば、金属  $\text{Ru}$  又は  $\text{Ru}$  酸化物と  $\text{GDC}$  との混合物から構成されていてもよい。更に、金属  $\text{Ru}$ 、 $\text{Ru}$  酸化物及び  $\text{SrRuO}_3$  の2種以上が含まれていてもよい。
- [0029] また、電解質膜の材料は、酸化物イオン導電性を示す金属酸化物を含有していれば上記のものに限定されない。このような金属酸化物としては、例えば、セリウム-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。
- [0030] 次に、本発明者らが行った実験について説明する。
- [0031] （第1の実験）
- 第1の実験では、図1のカソード側から  $\text{CH}_4$  ( $25\text{cm}^3/\text{分}$ ) 及び  $\text{CO}_2$  ( $25\text{cm}^3/\text{分}$ ) の混合ガスを流通させ、アノード側から流れ出たガスの流量の経時変化を測定した。なお、 $1.25\text{V}/\text{cm}$ の電場を印加し、反応温度は  $400^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$  とした。この結果を図5 (b) に示す。
- [0032] また、比較のための実験も行った。この比較のための実験では、 $\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体を  $30\text{vol}\% \text{Ni} - 70\text{vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  の割合で混合し、これを直径  $16\text{mm}$ 、高さ  $10\text{mm}$  に成形した。成形体は  $800^{\circ}\text{C}$  で1時間焼成した。更に、 $70\text{vol}\% \text{H}_2 - 30\text{vol}\% \text{Ar}$  ガス中、 $700^{\circ}\text{C}$  で10時間加熱して、 $\text{NiO}$  を  $\text{Ni}$  へ還元した。一部の試験では、 $\text{Ni}$  を含まない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体のみを作製した。これに  $50\text{vol}\% \text{CH}_4 - 50\text{vol}\% \text{CO}_2$  の混合ガスを流し、ドライリフォーミングを行った。この結果を図5 (a) に示す。



[0033] 図5(a)に示すように、 $Al_2O_3$ 焼結体のみに混合ガスを流すと、流量の変化は起きなかった。これは、 $CH_4$ 及び $CO_2$ の分解反応が進行しないため、炭素析出が起これば閉塞が生じない。一方、 $Ni/Al_2O_3$ 触媒を用いた場合(500°C-700°C)、温度によらず、30分後には出口ガスの流量が減少した。これは $Ni$ 触媒により $CH_4$ 及び $CO_2$ の分解反応が進行し、炭素析出により触媒内でガスの閉塞が生じたためである。

[0034] 一方、1.25V/cmの電場を印加した $Ni/GDC-GDC-SrRuO_3/GDC$ 反応器では、測定した時間(1.5時間-6時間)では流量の減少は見られず、ガスの閉塞は起こればなかった。これは電場を印加したことによる電気化学反応が進行し、炭素析出が抑制されたためである。

[0035] (第2の実験)

第2の実験では、図6Aに示すように、カソード電極2の長さを4mmとし、その端部から0.5mm、1.5mm、2.5mm、3.5mm離間した4カ所(位置A~D)において、燃料ガスの合成後の炭素のEPMA分析(Electron Probe Micro-Analysis)を行った。この結果を図6Bに示す。

[0036] なお、EPMA分析では、50vol% $CH_4$ -50vol% $CO_2$ の分解反応を1.25V/cmの電場下、400°C-700°Cで行い、通算11時間後のカソード表面を分析した。

[0037] 図6Bに示すように、4点(位置A~D)のいずれにおいても、炭素量は、リファレンスとして測定した炭素100%粉末に対して13%-18%であった。この結果は、カソード内部で均一に炭素析出が起きているものの、その量はガス閉塞を起こすほどではないことを示している。

[0038] (第3の実験)

第3の実験では、電場1.25V/cmを印加した $Ni/GDC-GDC-SrRuO_3/GDC$ 反応器を使用して、50vol% $CH_4$ -50vol% $CO_2$ の分解反応を400°C-700°Cで行い、出口ガスの割合を調べた。この結果を図7に示す。

[0039] 図7に示すように、温度の上昇にともない、導入した $CH_4$ 及び $CO_2$ の分

解が進行し、その結果、 $H_2$ 及び $CO$ の量が増加した。また、各温度でのガス割合は時間によらずほぼ一定であった。700°Cで残存する $CH_4$ 及び $CO_2$ はそれぞれ10%程度であった。更なる分解には700°C以上の温度が必要である。

[0040] (第4の実験)

第4の実験では、 $Ni/GDC-GDC-SrRuO_3/GDC$ 反応器を800°C、印加電場を1.25V/cm又は6.25V/cmとして、作動させた。そして、導入する $CH_4$ 及び $CO_2$ の混合ガスの割合を30/70、40/60、50/50、60/40、又は70/30として、出口ガスの割合を測定した。この結果を図8に示す。

[0041] 図8に示すように、印加電場を1.25V/cmとした場合、 $CH_4$ 及び $CO_2$ の残量はほぼ0となった。いずれの割合で混合しても、 $H_2$ 及び $CO$ が生成した。入口のメタン量が増加すると、水素がより多く生成する。印加電場を6.25V/cmとした場合にも同様の傾向が見られた。但し、 $CH_4$ の割合が小さいと $CO_2$ の残存が確認された。電場の大きさに反応のメカニズムが異なることが考えられる。これについては後に詳述する。

[0042] (第5の実験)

第5の実験では、1.25V/cmの電場を印加した $Ni/GDC-GDC-SrRuO_3/GDC$ 反応器と、第1の実験で作製した $Ni/Al_2O_3$ 触媒を使用して、50vol% $CH_4$ -50vol% $CO_2$ の分解反応を400°C-700°Cで行い、生成する $H_2$ 及び $CO$ のモル比を測定した。この結果を図9に示す。

[0043] 理想的に反応( $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ )が進行すると、 $H_2/CO$ 比は1になる。 $Ni/Al_2O_3$ 触媒の場合、前述の(3)式も起こり、 $H_2/CO$ 比は2以上となる。一方、1.25V/cmの電場を印加した電気化学反応器では、いずれの温度においても理想的な比の1に近くなった。このことは、ガス閉塞が起きないこともとも良く一致する。

[0044] (第6の実験)

第6の実験では、1.25 V/cmの電場を印加した電気化学反応器を使用して、50 vol% CH<sub>4</sub>-50 vol% CO<sub>2</sub>の分解反応を400°C-700°Cで行い、出口ガスのO<sub>2</sub>分圧を測定した。この結果を図10に示す。

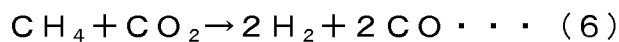
[0045] 図10に示すように、測定した温度範囲で10<sup>-29</sup> Pa~10<sup>-12</sup> Paの酸素分圧であった。このことは、メタンの直接酸化(CH<sub>4</sub>+1/2 O<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>)は起きなかったことを示している。

[0046] (第7の実験)

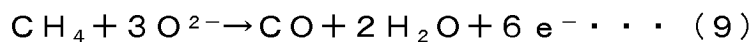
第7の実験では、1.25 V/cm又は6.25 V/cmの電場を印加した電気化学反応器による入口ガスのCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比(A)、及び出口ガスのH<sub>2</sub>/CO比(B)を測定した。反応温度は800°Cとした。この結果を図11に示す。

[0047] ここで、図11中のB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、及びB<sub>3</sub>について説明する。

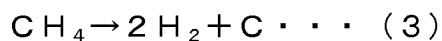
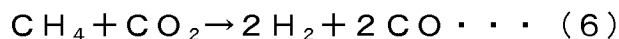
[0048] 上記の(6)式に示す反応と共に、(7)式に示す反応が電気化学的に同時に進行すると、生成するH<sub>2</sub>及びCOの割合B<sub>1</sub>は、(3A-1)/(A+1)となる。



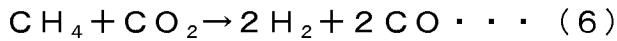
[0049] (7)式におけるカソード反応及びアノード反応は、夫々(8)式、(9)式で表わされる。



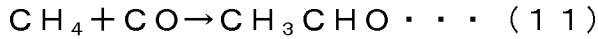
[0050] 一方、(6)式に示す反応及び(3)式に示す反応が同時に進行すると、生成するH<sub>2</sub>及びCOの割合B<sub>2</sub>は、Aとなる。



[0051] また、(6)式に示す反応と共に、(10)式に示す反応が電気化学的に同時に進行すると、生成するH<sub>2</sub>及びCOの割合B<sub>3</sub>は、2/(3-A)となる。(10)式に示す反応はH<sub>2</sub>とアセトアルデヒドとの生成を示す。



[0052]  $\text{CH}_3\text{CHO}$ は電気化学的に(6)式に示す反応で生成する $\text{CO}$ と $\text{CH}_4$ との化学反応で生成すると考えられる((11)式)。



[0053] そして、(11)式に示す反応と(6)式に示す反応との総括反応が(10)式に示す反応である。

[0054] これらの割合 $B_1$ 、 $B_2$ 、及び $B_3$ の計算値を図11に示す。印加電場が $6.25\text{V}/\text{cm}$ の場合には、 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比は $B_3$ の計算値と一致した。一方、 $1.25\text{V}/\text{cm}$ の電場では、 $A$ が1より小さいと $\text{H}_2/\text{CO}$ 比は $B_2$ に近くなった。 $A$ が1より大きいと、 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比は $B_1$ の計算値と傾向が一致した。従って、 $A$ の値で反応の機構が変わったと推察される。

[0055] (第8の実験)

第8の実験では、シュウ酸塩共沈法でGDC( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ )電解質粉体を作製した。また、溶媒としての $1.9\text{ml}$ のイソプロパノール及び $0.97\text{ml}$ のトルエン、可塑剤としての $0.63\text{g}$ のポリエチレングリコール、並びに結合剤としての $0.35\text{g}$ のポリビニルブチラールを混合して混合溶液を作製した。次いで、この混合溶液に、 $7\text{g}$ のGDC電解質粉体を分散させ、24時間の攪拌を行った。その後、ドクターブレード法により厚さが $50\mu\text{m}$ ( $\pm 3\mu\text{m}$ )のGDC電解質膜を作製した。

[0056] また、電極用に3種類の混合粉体( $\text{NiO}$ 及びGDCの混合粉体、 $\text{RuO}_2$ 及びGDCの混合粉体、 $\text{SrRuO}_3$ 及びGDCの混合粉体)を作製した。 $\text{NiO}$ 及びGDCの混合粉体の作製では、GDC電解質粉体及び $1.4\text{M}$ の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を $\text{Ni}:\text{GDC}=30:70$ (体積比)となるよう混合して6時間の攪拌を行った。その後、凍結乾燥を行い、空气中で $600^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。 $\text{RuO}_2$ 及びGDCの混合粉体の作製では、GDC電解質粉体及び $\text{RuCl}_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ 粉体を $\text{Ru}:\text{GDC}=30:70$ (体積比)となるよう混合して、これに蒸留水を加えて6時間の攪拌を行った。その後

、凍結乾燥を行い、空气中で800℃で1時間仮焼した。SrRuO<sub>3</sub>及びGDCの混合粉体の作製では、GDC電解質粉体及びSrRuO<sub>3</sub>粉体をSrRuO<sub>3</sub> : GDC = 30 : 70 (体積比) となるよう混合して、蒸留水を加えて6時間の攪拌を行った。その後、凍結乾燥を行い、空气中で600℃で1時間仮焼した。

[0057] そして、上記のGDC電解質膜及び電極用の混合粉体を用いて、表1に示す3種類の電気化学セルを作製した。以下、その詳細について説明する。

[0058] [表1]

電気化学セルNo.	カソード電極の材料	電解質膜	アノード電極の材料
1	Ni及びGDC	GDC	Ni及びGDC
2	Ru及びGDC	GDC	Ru及びGDC
3	Ni及びGDC	GDC	SrRuO <sub>3</sub> 及びGDC

[0059] 先ず、直径が10mmの成型器の中に、カソード電極用の粉体、GDC電解質膜及びアノード電極用の粉体を順に挿入し、100MPaで1分間の一軸加圧成形を行った。その後、298MPaで1分間の等方加圧成形を行った。なお、カソード電極用の粉体及びアノード電極用の粉体の量は、いずれも1.3gとした。

[0060] 等方加圧成形の後、空气中で2時間の共焼結を行った。電気化学セルNo. 1の作製では、共焼結の温度を1000℃とし、電気化学セルNo. 2及びNo. 3の作製では、共焼結の温度を1200℃とした。このように共焼結の温度を相違させたのは、他の実験において、NiO及びGDCの混合粉体の共焼結を1200℃で行うと、RuO<sub>2</sub>及びGDCの混合粉体の共焼結を1200℃で行った場合及びSrRuO<sub>3</sub>及びGDCの混合粉体の共焼結を1200℃で行った場合と比較して収縮率が高くなって、ガスの流量が低くなることが判明していたからである。

[0061] 続いて、共焼結により得られた共焼結体の両面、即ち、電極用の粉体が焼結した部分に、Ptペーストを用いて、Pt線を溶接したPtメッシュ(集

電体)を接着させた。次いで、このようなPt線が接続された共焼結体をアルミナ製のホルダーにセットし、これらの間の隙間をガラスリング及びガラス粉体を用いて閉塞した。電気化学セルNo. 3はこのようにして完成させた。

[0062] 電気化学セルNo. 1及びNo. 2の作製では、更に、共焼結体に50ml/分の流量で、97体積% $H_2$ 及び3% $H_2O$ の混合気体を供給し、700°Cで24時間の還元処理を行うことにより、電極用の混合粉体中のNiO、 $RuO_2$ を、夫々Ni、Ruに変化させた。電気化学セルNo. 1及びNo. 2はこのようにして完成させた。

[0063] 電気化学セルNo. 1～No. 2の作製後、これらを用いてドライフォーミングを行った。このドライフォーミングでは、還元処理の温度である700°Cからアルゴンガスを流しながら400°Cまで降温した。そして、400°Cから800°Cまでポテンショスタットで電気化学セルNo. 1～No. 2に1.00Vを印加した。そして、カソード側に $CH_4$ 及び $CO_2$ を、夫々25ml/分の流量で流した。また、ドライフォーミングの温度は、電気化学セルNo. 1では、400°C及び500°Cとし、電気化学セルNo. 2では、400°Cから800°Cとし、電気化学セルNo. 3では、800°Cとした。そして、出口ガスの流量の測定及びガスクロマトグラフによる分析を行い、また、各電気化学セルを流れる電流の電流密度を測定した。これらの結果を図12、図13に示す。図12は、ドライフォーミング(改質)の温度及び時間と、出口ガスの流量及び電流密度との関係を示す。図13は、800°Cでのドライフォーミング(改質)の温度及び時間と、出口ガスのガスクロマトグラフによる分析の結果を示す。

[0064] 図12に示すように、アノード電極にRuが含まれていない電気化学セルNo. 1では、ドライフォーミングの温度が上昇すると、500°Cで出口ガス流量が急激に低下し、電流密度が急激に増加した。

[0065] 一方、アノード電極にRuが含まれている電気化学セルNo. 2では、ドライフォーミングの温度の上昇につれて出口ガス流量が増加した。また、図

13に示すように、電気化学セルNo. 2では、ドライフォーミングの温度の上昇につれて $\text{CH}_4$ ガス及び $\text{CO}_2$ ガスの量が減少し、 $\text{H}_2$ ガス及び $\text{CO}$ ガスの量が増加した。これは、温度の上昇に伴いドライリフォーミングが促進されたことを示している。

[0066] 更に、図13に示すように、ガスの改質は $800^\circ\text{C}$ において、電気化学セルNo. 2よりも電気化学セルNo. 3で促進された。また、電気化学セルNo. 2及びNo. 3では、少なくとも10時間の改質まではガスの流量が低下しなかった。そして、生成された $\text{H}_2$ ガス及び $\text{CO}$ ガスの量は互いに同程度であった。なお、電気化学セルNo. 3では、13時間の改質で流量が低下し始め、カソード電極のPtメッシュ上に炭素が析出していた。

### 産業上の利用可能性

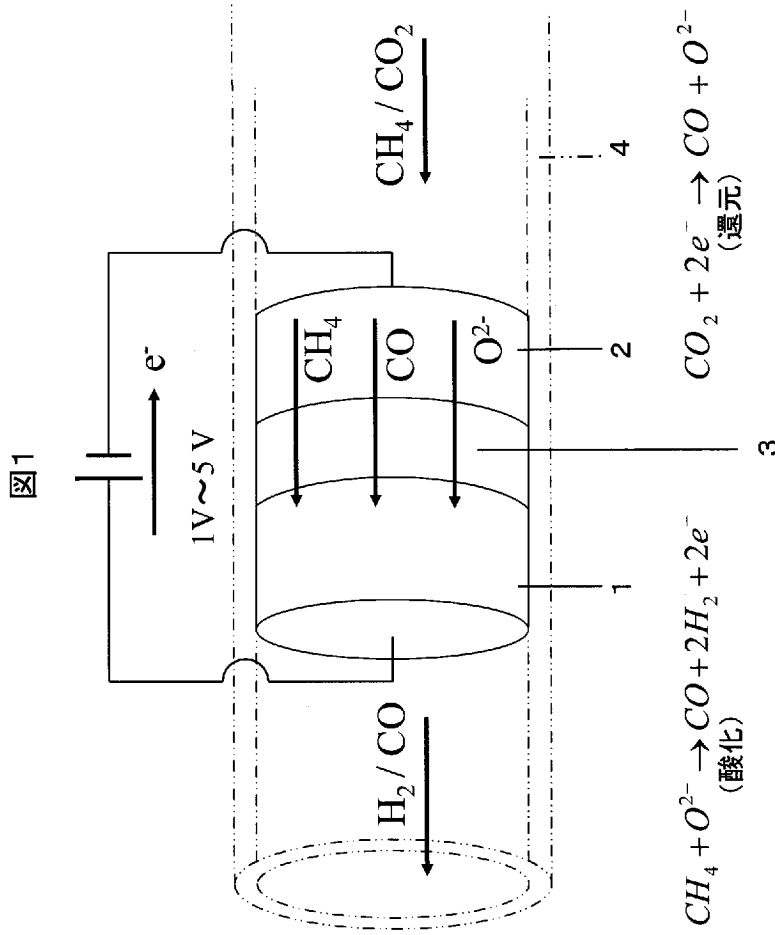
[0067] 本発明は、酸化還元反応を利用した燃料ガスの合成等に利用することができる。

## 請求の範囲

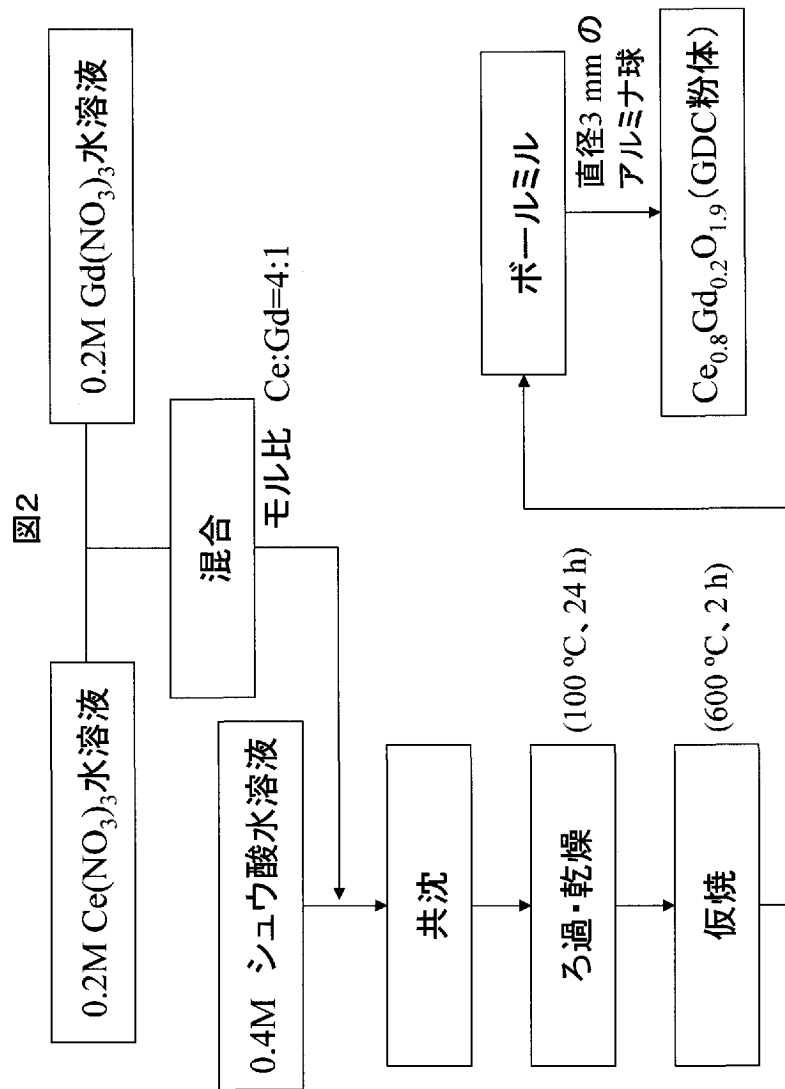
- [請求項1]           ルテニウムを含有するアノード電極と、  
                  ルテニウム又はニッケルを含有するカソード電極と、  
                  前記アノード電極と前記カソード電極との間に設けられ、酸化物イオン導電性を示す金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、  
                  を有することを特徴とする電気化学反応器。
- [請求項2]           前記電解質膜は、前記金属酸化物として、セリウム－希土類元素系酸化物、ジルコニウム－イットリウム系酸化物、及びランタン－ガリウム系酸化物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の電気化学反応器。
- [請求項3]           前記アノード電極は、金属ルテニウム、ルテニウム酸化物及びストロンチウムルテニウム酸化物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の電気化学反応器。
- [請求項4]           前記カソード電極は、前記電解質膜を構成する材料及びニッケル又はルテニウムを含有することを特徴とする請求項1に記載の電気化学反応器。
- [請求項5]           前記電解質膜の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 乃至 $100\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学反応器。
- [請求項6]           ルテニウムを含有するアノード電極と、ルテニウム又はニッケル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、酸化物イオン導電性を示す金属酸化物を含有する多孔質の電解質膜と、を有す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、  
                  前記アノード電極と前記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燃料ガスの製造方法。



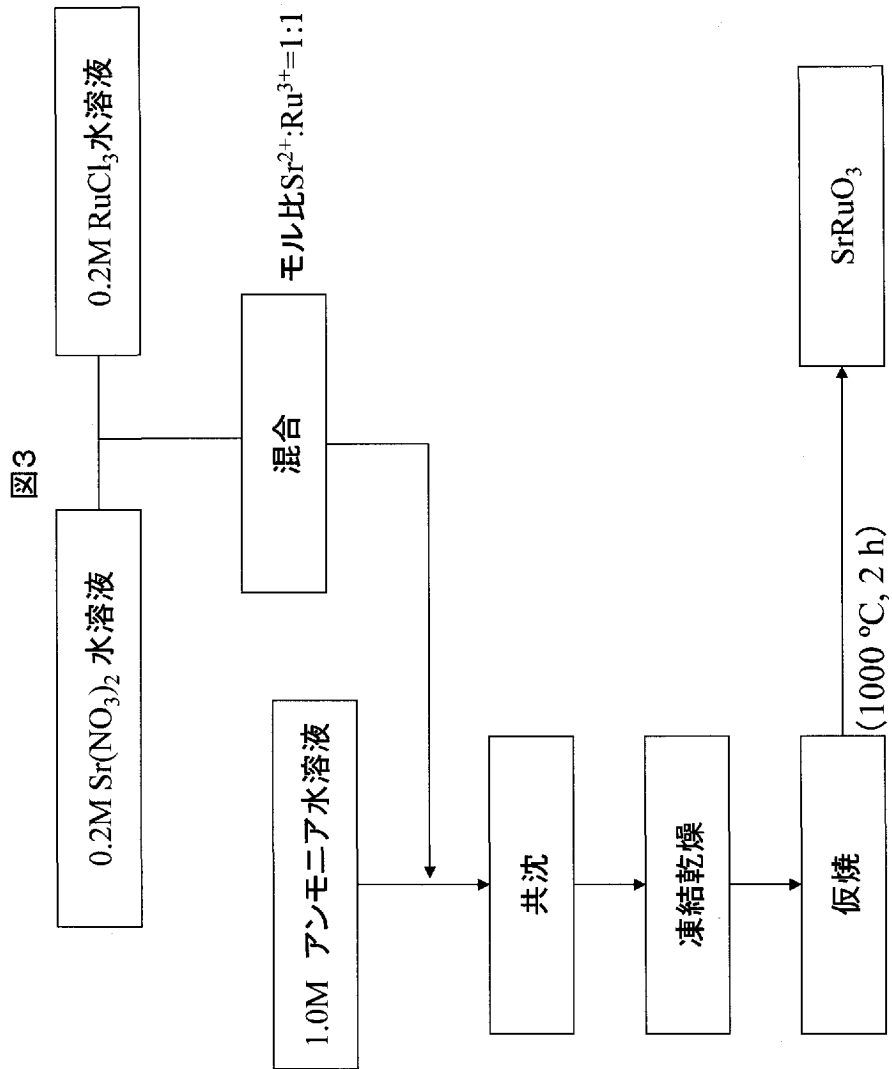
[図1]



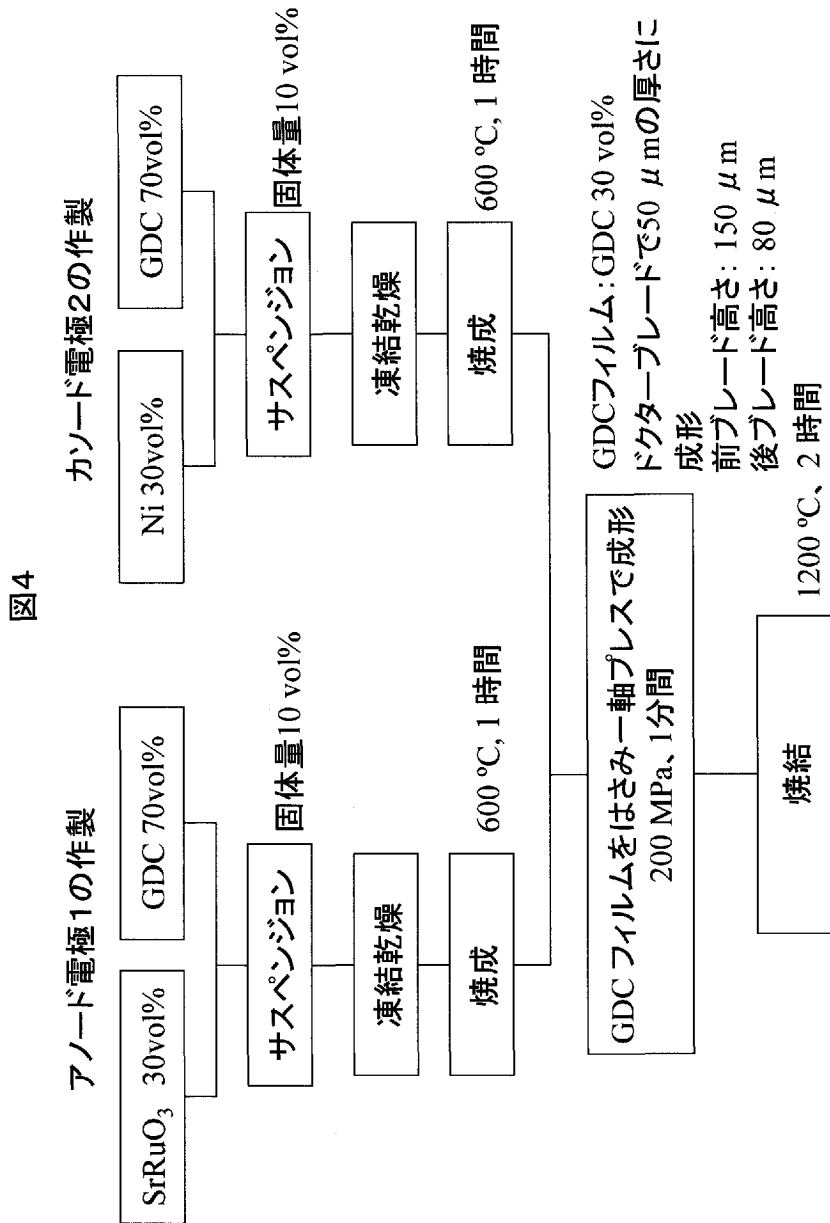
[図2]



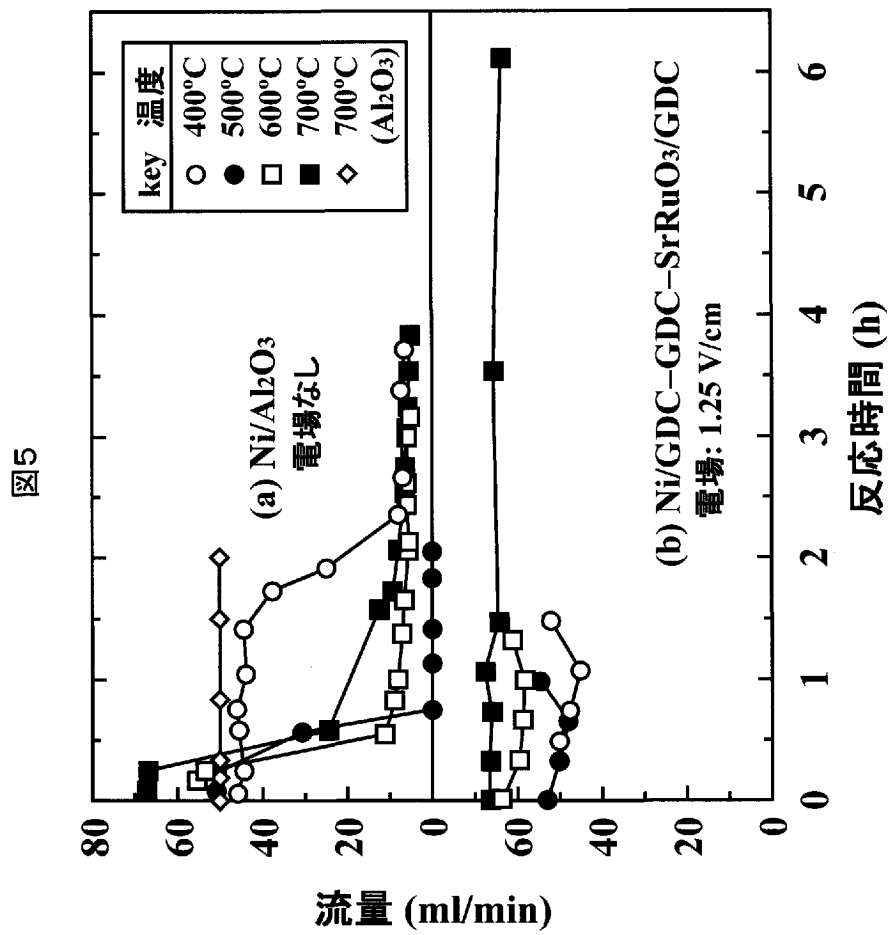
[図3]



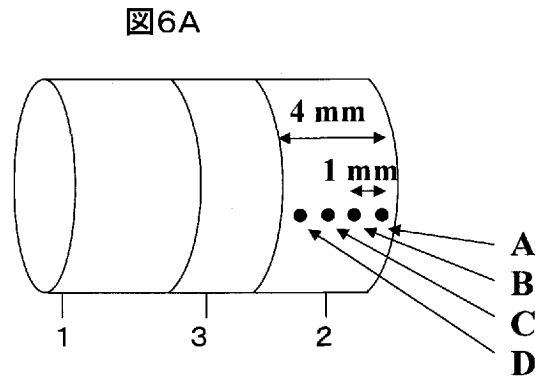
[図4]



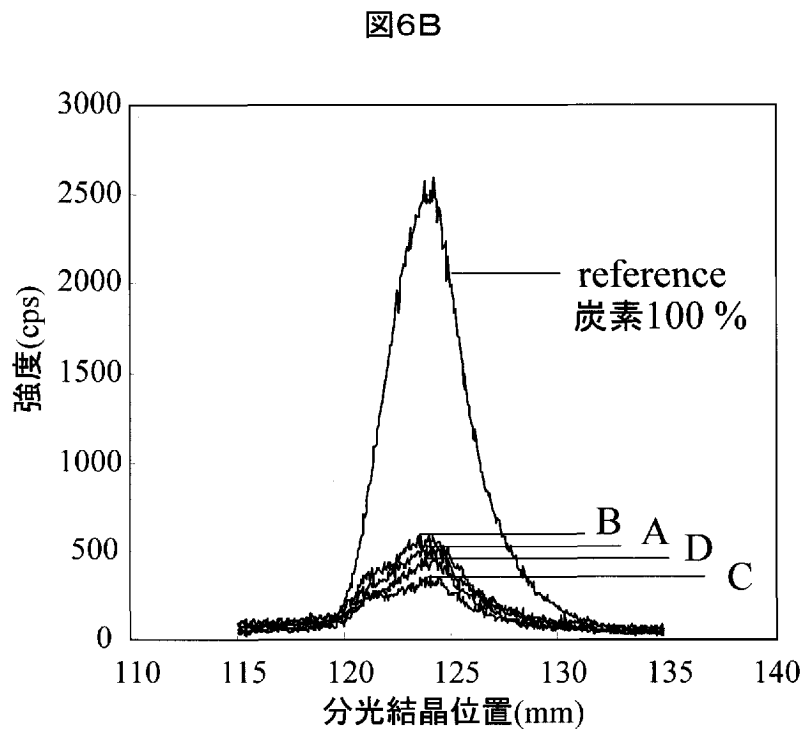
[図5]



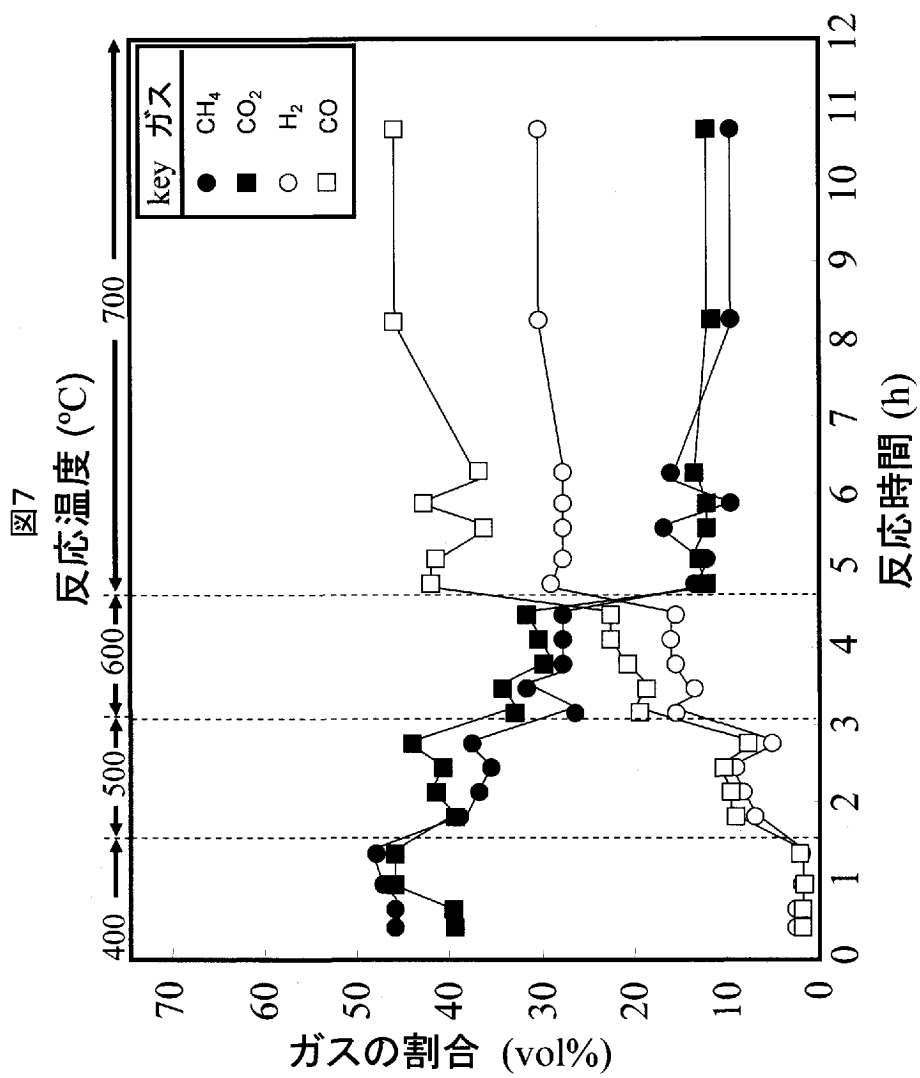
[図6A]



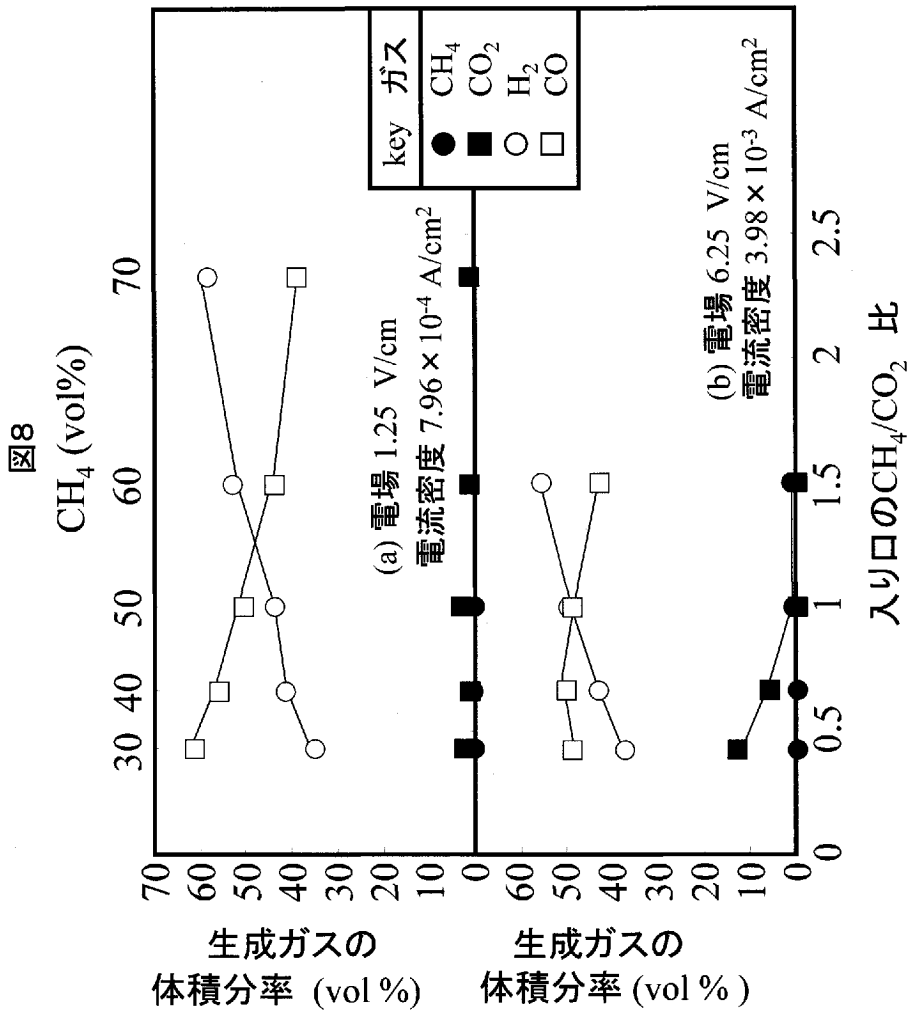
[図6B]



[図7]

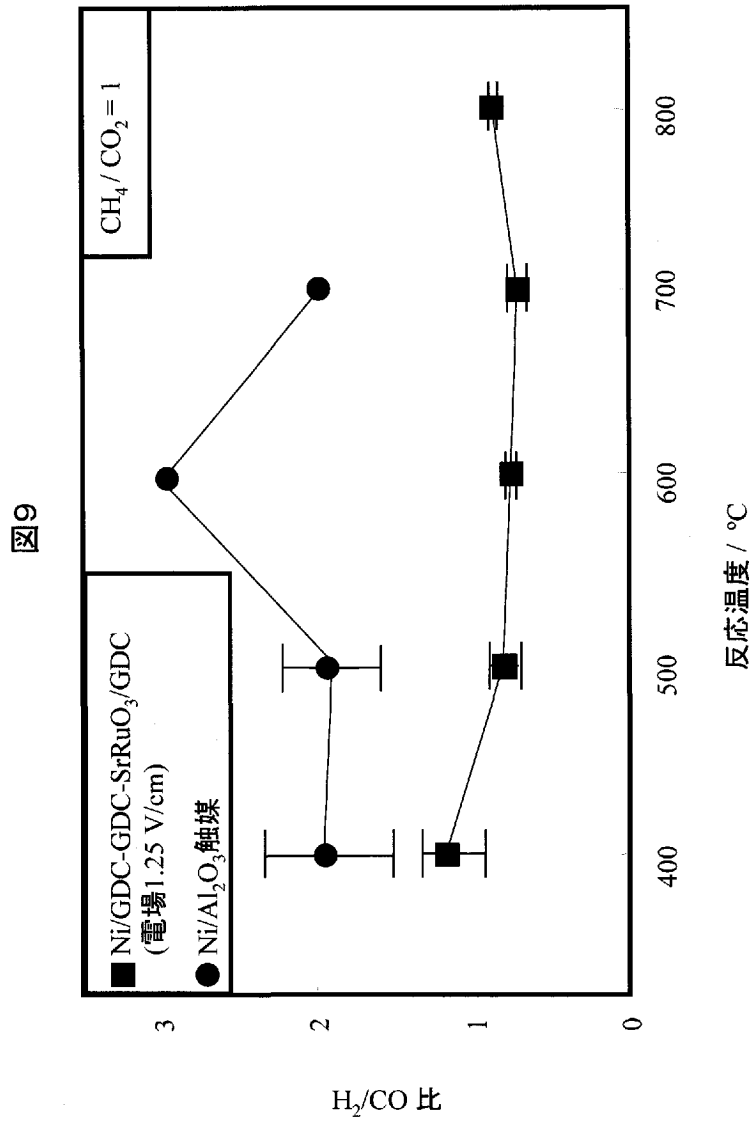


[図8]

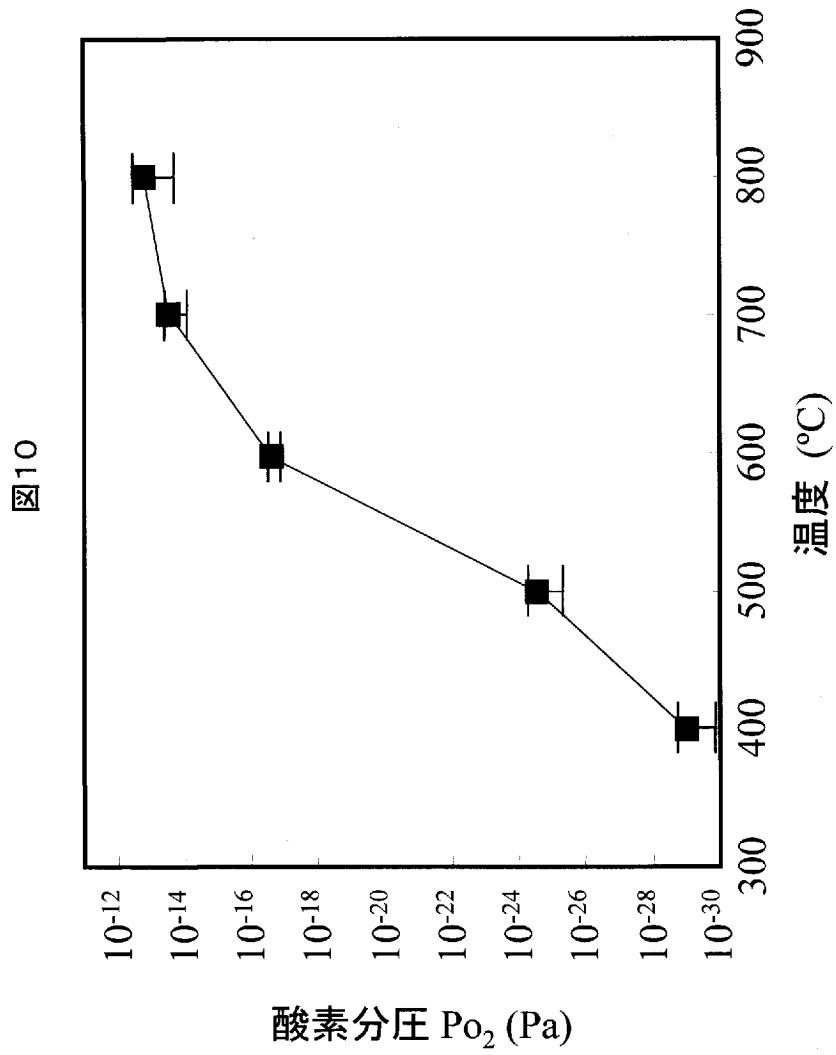




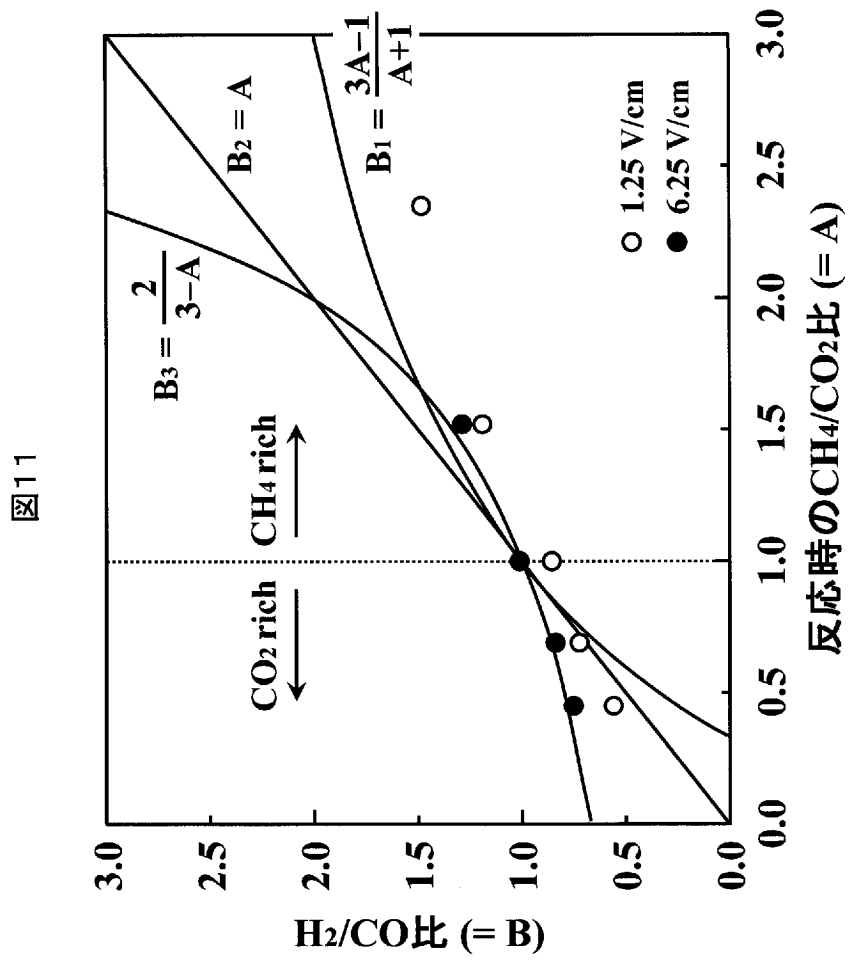
[図9]



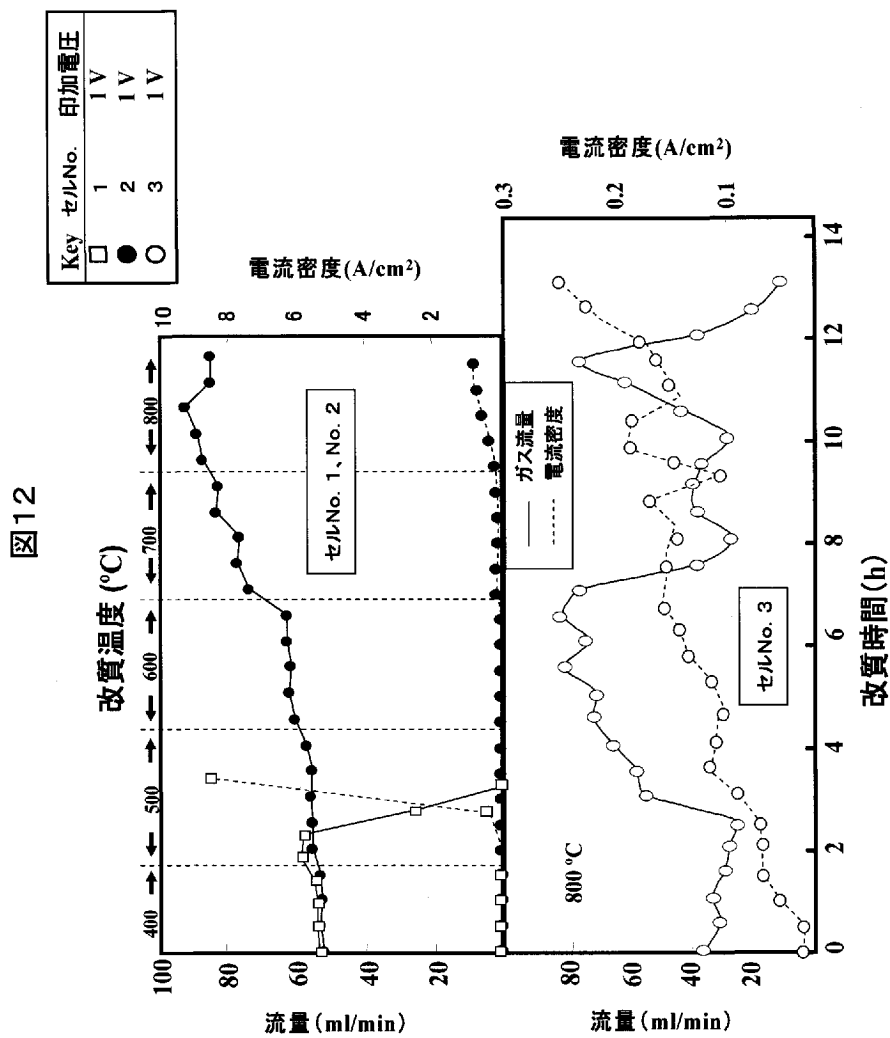
[図10]



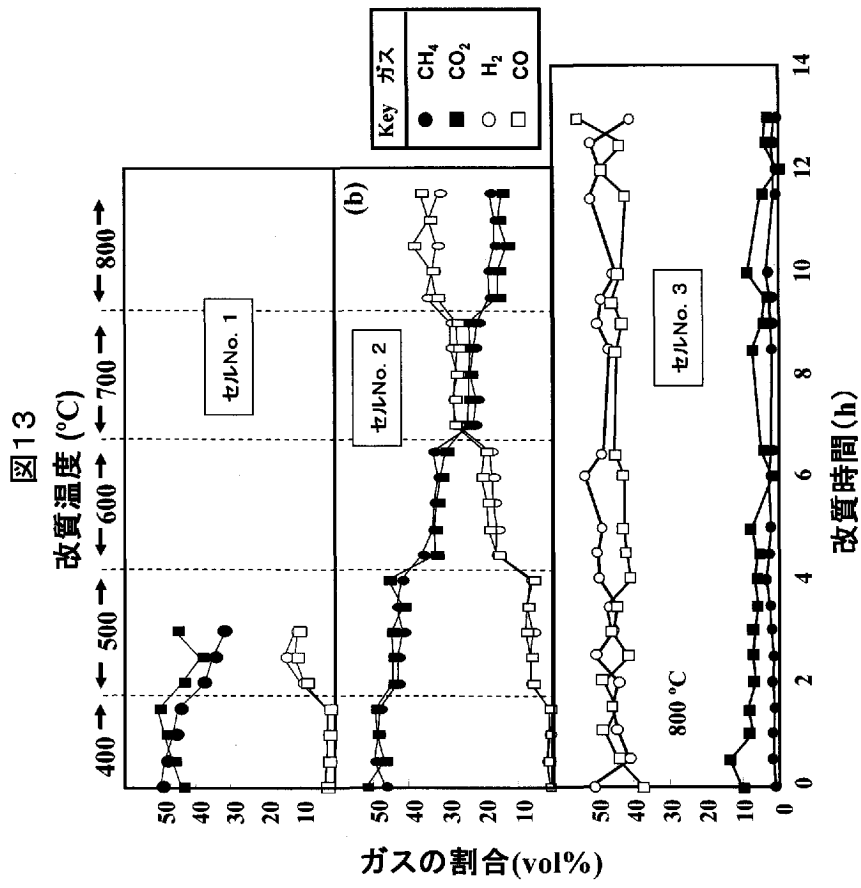
[図11]



[図12]



[図13]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2009/061426
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C25B1/02(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)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)  
C25B1/02, C25B9/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 11-241195 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-47591 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 September, 2009 (18.09.09)	Date of mailing of the international search report 06 October, 2009 (06.10.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/061426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-527468 A (Praxair Technology, Inc.), 27 September, 2007 (27.09.07), Par. No. [0007] & WO 2005/009730 A1      & CA 2531884 A & US 2005/0061663 A1      & EP 1644183 A & CN 1819915 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B1/02(2006.01)i, C25B9/00(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. C25B1/02, C25B9/00

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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 11-241195 A (三菱重工業株式会社) 1999.09.07, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-47591 A (日本原子力研究所) 2002.02.15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2007-527468 A (プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテッド) 2007.09.27, 【0007】等 & WO 2005/009730 A1 & CA 2531884 A & US 2005/0061663 A1 & EP 1644183 A & CN 1819915 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

「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  
 「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  
 「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)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「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  
 「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  
 「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  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.09.2009

国際調査報告の発送日

06.10.2009

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)

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3032