

(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  
2022年9月15日(15.09.2022)



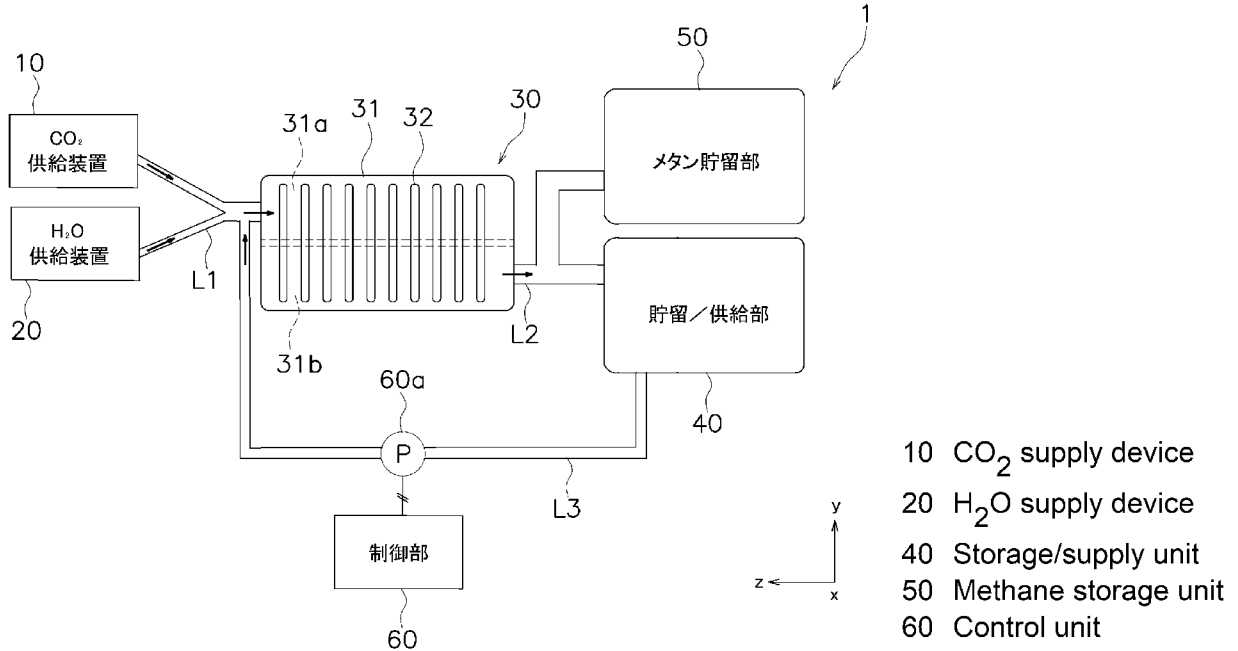
(10) 国際公開番号

WO 2022/191069 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 1/04 (2006.01) C25B 1/23 (2021.01)  
C07C 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009406
- (22) 国際出願日: 2022年3月4日(04.03.2022)
- (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 2021-039697 2021年3月11日(11.03.2021) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 菅 博史(KAN, Hirofumi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鳥井 淳史(TORII, Atsushi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 新樹 グローバル・アイピー 特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: METHANE PRODUCTION SYSTEM AND METHANE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: メタン製造システム及びメタン製造方法



(57) Abstract: A methane production system (1) that comprises a co-electrolysis/reformation cell (32) and a control unit (60) that controls the operating temperature of the co-electrolysis/reformation cell (32). The co-electrolysis/reformation cell (32) operates in a co-electrolysis mode in which H<sub>2</sub> and CO are generated at a first electrode (2) from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O or a reformation mode in which CH<sub>4</sub> is generated at the first electrode (2) from the H<sub>2</sub> and CO generated in the co-electrolysis mode. The control unit (60) makes the operating temperature of the co-electrolysis/reformation cell (32) in the reformation mode lower than the operating temperature of the co-electrolysis/reformation cell (32) in the co-electrolysis mode.

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約：メタン製造システム(1)は、共電解／改質セル(32)と、共電解／改質セル(32)の作動温度を制御する制御部(60)とを備える。共電解／改質セル(32)は、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を第1電極(2)において生成する共電解モードと、共電解モードで生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ から $\text{CH}_4$ を第1電極(2)において生成する改質モードとのいずれかで作動する。制御部(60)は、改質モードにおける共電解／改質セル(32)の作動温度を、共電解モードにおける共電解／改質セル(32)の作動温度より低くする。

## 明 細 書

発明の名称：メタン製造システム及びメタン製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、メタン製造システム及びメタン製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、 $H_2O$ を電気分解する水素極と、 $O^{2-}$ を伝導可能な電解質と、電解質を介して水素極より伝達される $O^{2-}$ から $O_2$ を生成する酸素極とを備える固体酸化物形電解セル（以下、「SOEC」と略称する。）が開示されている。

[0003] 特許文献2には、SOECの水素極において $CO_2$ 及び $H_2O$ を共電解することによって $H_2$ 及びCOを生成できることが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-154864号公報

特許文献2：特開2019-175636号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、SOECを用いた共電解によって $CO_2$ 及び $H_2O$ から生成された $H_2$ 及びCOを燃料として活用するには、改質装置を用いて $H_2$ 及びCOから $CH_4$ を生成することが有効である。

[0006] しかしながら、SOECが設置されたプラントから改質装置が設置されたプラントまで $H_2$ 及びCOを輸送するには、 $H_2$ 及びCOそれぞれを分離して液化する必要がある。

[0007] そのため、 $H_2$ 及びCOの生成と $CH_4$ の生成とをオンサイト（すなわち、一施設内）で実施したいという要望がある。

[0008] 本発明は、上述した状況に鑑みてなされたものであり、 $H_2$ 及びCOの生成と $CH_4$ の生成とをオンサイトで実施可能なメタン製造システム及びメタン製

造方法の提供を課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るメタン製造システムは、共電解／改質セルと、共電解／改質セルの作動温度を制御する制御部とを備える。共電解／改質セルは、第1電極と、第2電極と、第1電極及び第2電極の間に配置される電解質とを有する。共電解／改質セルは、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を第1電極において生成する共電解モードと、共電解モードで生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ から $\text{CH}_4$ を第1電極において生成する改質モードとのいずれかで作動する。制御部は、改質モードにおける共電解／改質セルの作動温度を、共電解モードにおける共電解／改質セルの作動温度より低くする。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、 $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ の生成と $\text{CH}_4$ の生成とをオンサイトで実施可能なメタン製造システム及びメタン製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、メタン製造システムの構成を示すブロック図である。

[図2]図2は、共電解／改質装置の斜視図である。

[図3]図3は、共電解／改質装置の断面図である。

[図4]図4は、共電解／改質セルの斜視図である。

[図5]図5は、共電解／改質セルの断面図である。

[図6]図6は、メタン製造方法を説明するためのフロー図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] (メタン製造システム)

図1は、本実施形態に係るメタン製造システム1の構成を示すブロック図である。

[0013] メタン製造システム1は、 $\text{CO}_2$ 供給装置10、 $\text{H}_2\text{O}$ 供給装置20、共電解／改質装置30、貯留／供給部40、メタン貯留部50及び制御部60を備える。

- [0014]  $\text{CO}_2$ 供給装置10は、第1配管L1を介して共電解／改質装置30に接続される。後述する各共電解／改質セル32が共電解モードで作動する場合、 $\text{CO}_2$ 供給装置10は、共電解／改質装置30に $\text{CO}_2$ （二酸化炭素）を供給する。 $\text{CO}_2$ 供給装置10から共電解／改質装置30への $\text{CO}_2$ 供給量は一定であることが好ましい。これによって、共電解／改質装置30の各共電解／改質セル32において生成されるCO（一酸化炭素）の不均化反応に起因してC（固体炭素）及び $\text{CO}_2$ が生成されてしまうことを抑制できる。その結果、後述する各共電解／改質セル32の第1電極2の電極活性が低下してしまうことを抑制できる。後述する各共電解／改質セル32が改質モードで作動する場合、 $\text{CO}_2$ 供給装置10は、共電解／改質装置30に $\text{CO}_2$ を供給しない。
- [0015]  $\text{H}_2\text{O}$ 供給装置20は、第1配管L1を介して共電解／改質装置30に接続される。各共電解／改質セル32が共電解モードで作動する場合、 $\text{H}_2\text{O}$ 供給装置20は、共電解／改質装置30に $\text{H}_2\text{O}$ （水分）を供給する。 $\text{H}_2\text{O}$ 供給装置20から共電解／改質装置30に供給される $\text{H}_2\text{O}$ は、全部または大部分が気体（水蒸気）であるが、一部は液体（水）であってもよい。各共電解／改質セル32が改質モードで作動する場合、 $\text{H}_2\text{O}$ 供給装置20は、共電解／改質装置30に $\text{H}_2\text{O}$ を供給しない。
- [0016] 共電解／改質装置30は、マニホールド31及び複数の共電解／改質セル32を有する。
- [0017] マニホールド31は、各共電解／改質セル32へのガスの分配と、各共電解／改質装置からのガスの回収とが可能な構成を有する。マニホールド31は、ガス供給室31a及びガス回収室31bを内部に有する。ガス供給室31aとガス回収室31bとは、互いに気密に分離されている。
- [0018] ガス供給室31aには、第1配管L1が接続される。共電解モードにおいて、ガス供給室31aには、第1配管L1から $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ が供給される。改質モードにおいて、ガス供給室31aには、第1配管L1から $\text{H}_2$ 及びCOが供給される。

- [0019] ガス回収室 31b は、各共電解／改質セル 32 において生成されるガスを回収する。ガス回収室 31b には、第 2 配管 L2 が接続される。共電解モードにおいて、第 2 配管 L2 には、ガス回収室 31b から  $H_2$  及び  $CO$  が排出される。改質モードにおいて、第 2 配管 L2 には、ガス回収室 31b から  $CH_4$  及び  $H_2O$  が排出される。ガス回収室 31b には、改質触媒が配置されていてもよい。改質触媒は、ペレット状であってもよい。改質触媒は、ガス回収室 31b に充填されていてもよい。改質触媒としては、例えば  $Ru/Al_2O_3$ 、 $Ni/Al_2O_3$  などを用いることができる。
- [0020] 各共電解／改質セル 32 の基端部は、マニホールド 31 によって支持される。各共電解／改質セル 32 の先端部は、自由端である。共電解／改質セル 32 の個数は、特に制限されず 1 以上であればよい。
- [0021] 各共電解／改質セル 32 は、 $CO_2$  及び  $H_2O$  から  $H_2$ （水素）、 $CO$  及び  $O_2$ （酸素）を生成する共電解モードと、共電解モードで生成された  $H_2$  及び  $CO$  から  $CH_4$ （メタン）を生成する改質モードとのいずれかで作動する。本明細書において、共電解とは、 $CO_2$  及び  $H_2O$  を共に電気分解することによって  $H_2$ 、 $CO$  及び  $O_2$  を生成することを意味する。本明細書において、改質とは、 $H_2$  及び  $CO$  から  $CH_4$  及び  $H_2O$  を生成することを意味する。
- [0022] 共電解モードにおいて、各共電解／改質セル 32 は、高温（例えば、 $600^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ ）で作動する。共電解モードにおける各共電解／改質セル 32 の作動温度は、 $700^{\circ}C$  以上  $850^{\circ}C$  以下が好ましい。作動温度を  $700^{\circ}C$  以上とすることによって、熱力学平衡的に  $CO$  濃度を高くすることができる。作動温度を  $850^{\circ}C$  以下とすることによって、インターコネクタを通じて流入する酸化物イオン量を抑制することができる。
- [0023] 改質モードにおいて、各共電解／改質セル 32 は、共電解モードの作動温度より低温（例えば、 $200^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ ）で作動する。改質モードにおける各共電解／改質セル 32 の作動温度は、 $350^{\circ}C$  以上  $400^{\circ}C$  以下が好ましい。作動温度を  $350^{\circ}C$  以上とすることによって、支持基板 35 の構成材料が炭酸塩へと相変態することを抑制することができる。作動温度を  $400$

℃以下とすることによって、生成された $\text{CH}_4$ が $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ に再び改質されてしまうことを抑制できる。

[0024] 本明細書において、共電解／改質セル32の作動温度とは、共電解／改質セル32の長手方向（x軸方向）中央の温度を意味する。各共電解／改質セル32の作動温度は、制御部60によって制御される。

[0025] 共電解モードにおいて、各共電解／改質セル32には、ガス供給室31aから $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ が供給される。各共電解／改質セル32では、第1電極2において $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 及び $\text{O}^{2-}$ （酸素イオン）が生成され、第2電極4において $\text{O}^{2-}$ から $\text{O}_2$ が生成される。生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ は、ガス回収室31bに回収された後、第2配管L2から排出される。

[0026] 改質モードにおいて、各共電解／改質セル32には、ガス供給室31aから $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ が供給される。各共電解／改質セル32では、第1電極2において $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ から $\text{CH}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ が生成される。生成された $\text{CH}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ は、ガス回収室31bに回収された後、第2配管L2から排出される。

[0027] 共電解／改質装置30の構成の一例については後述する。

[0028] 貯留／供給部40は、共電解／改質装置30に接続される。本実施形態において、貯留／供給部40は、第2配管L2及び第3配管L3を介して共電解／改質装置30に接続される。具体的には、貯留／供給部40は、第2配管L2によって共電解／改質装置30のガス回収室31bと直接的に接続され、第3配管L3によって共電解／改質装置30のガス供給室31aと直接的に接続される。

[0029] 各共電解／改質セル32が共電解モードで作動する場合、貯留／供給部40は、第2配管L2を介してガス回収室31bから排出される $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を貯留する。従って、共電解／改質装置30において生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ は、組成が変更されることなくそのまま貯留／供給部40に貯留される。

[0030] 各共電解／改質セル32が改質モードで作動する場合、貯留／供給部40は、第3配管L3を介して、貯留された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ をガス供給室31aに供給する。従って、共電解／改質装置30において生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ は、

組成が変更されることなくそのまま共電解／改質装置 30 に戻される。各共電解／改質セル 32 が改質モードで作動する場合、貯留／供給部 40 は、共電解／改質装置 30 から排出されるガスを受け入れない。

[0031] メタン貯留部 50 は、共電解／改質装置 30 に接続される。本実施形態において、メタン貯留部 50 は、第 2 配管 L2 を介して共電解／改質装置 30 に接続される。具体的には、メタン貯留部 50 は、第 2 配管 L2 によって共電解／改質装置 30 のガス回収室 31b と直接的に接続される。

[0032] 各共電解／改質セル 32 が改質モードで作動する場合、メタン貯留部 50 は、第 2 配管 L2 を介してガス回収室 31b から排出される  $\text{CH}_4$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  を貯留する。一方、各共電解／改質セル 32 が共電解モードで作動する場合、メタン貯留部 50 は、共電解／改質装置 30 から排出されるガスを受け入れない。

[0033] 制御部 60 は、各共電解／改質セル 32 の作動温度を制御する。制御部 60 は、例えば、電流値、後述する第 1 電極 2 に供給されるガス量、第 1 電極 2 に供給されるガス量の少なくとも一つを調整することによって、各共電解／改質セル 32 の作動温度を制御することができる。本実施形態において、制御部 60 は、改質モードにおける共電解／改質セル 32 の作動温度を、共電解モードにおける共電解／改質セル 32 の作動温度より低くする。

[0034] 制御部 60 は、各共電解／改質セル 32 が改質モードで作動する場合、第 3 配管 L3 に配置されたポンプ 60a を駆動させる。これによって、貯留／供給部 40 に貯留された  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  が、第 3 配管 L3 を介して共電解／改質装置 30 のガス供給室 31a に供給される。制御部 60 は、各共電解／改質セル 32 が共電解モードで作動する場合、ポンプ 60a を駆動させない。

[0035] (共電解／改質装置 30 の構成)

図 2 は、共電解／改質装置 30 の斜視図である。図 3 は、共電解／改質装置 30 の断面図である。図 4 は、共電解／改質セル 32 の斜視図である。図 2 では、一部の共電解／改質セル 32 が省略されている。

[0036] [マニホールド 31]

図2及び図3に示すように、マニホールド31は、マニホールド本体部33及び仕切板34を有する。

[0037] マニホールド本体部33は、中空状に形成される。仕切板34は、マニホールド本体部33の内部に配置される。仕切板34は、ガス供給室31aとガス回収室31bとを気密に分離する。

[0038] マニホールド本体部33は、天板部33aを有する。図3に示すように、天板部33aには、複数の貫通孔33bが形成される。各貫通孔33bは、マニホールド本体部33の長手方向（z軸方向）に所定間隔で並ぶ。各貫通孔33bは、マニホールド本体部33の幅方向（y軸方向）に延びる。本実施形態において、各貫通孔33bは、ガス供給室31a及びガス回収室31bの両方に連通する長孔であるが、ガス供給室31aに連通する孔とガス回収室31bに連通する孔とに分かれていてもよい。

[0039] [共電解／改質セル32]

図2及び図3に示すように、各共電解／改質セル32は、マニホールド31から離れる方向に延びる。各共電解／改質セル32の基端部は、接合材（不図示）などによって天板部33aの貫通孔33bに固定される。各共電解／改質セル32の基端部は、貫通孔33bの内側に挿入されてもよいし、貫通孔33bの外側に出ていてもよい。

[0040] 各共電解／改質セル32は、主面同士が対向するように配置される。各共電解／改質セル32は、マニホールド31の長手方向（z軸方向）に沿って所定間隔で並べられる。すなわち、共電解／改質セル32の配列方向は、マニホールド31の長手方向に沿っている。各共電解／改質セル32は、図示しない集電部材によって電氣的に直列に、又は、直列と並列を併用する形で接続される。

[0041] 図3及び図4に示すように、共電解／改質セル32は、支持基板35、連通部材36、被覆層37及び複数の素子部38を有する。本実施形態に係る共電解／改質セル32は、いわゆる横縞型の固体酸化物形電解セル（SOEC）である。

- [0042] 支持基板 35 は、板状である。本実施形態では、図 3 の上下方向（x 軸方向）が支持基板 35 の長手方向であり、図 3 の左右方向（y 軸方向）が支持基板 35 の幅方向である。
- [0043] 支持基板 35 の内部には、複数の第 1 ガス流路 35 a と複数の第 2 ガス流路 35 b とが形成される。各第 1 ガス流路 35 a 及び各第 2 ガス流路 35 b それぞれは、共電解／改質セル 32 の基端部から先端部に向かって支持基板 35 内を延びる。各第 1 ガス流路 35 a 及び各第 2 ガス流路 35 b それぞれは、支持基板 35 を貫通する。各第 1 ガス流路 35 a は、支持基板 35 の幅方向において互いに間隔をあけて配置される。各第 2 ガス流路 35 b は、支持基板 35 の幅方向において互いに間隔をあけて配置される。本実施形態では、各第 1 ガス流路 35 a の内径が各第 2 ガス流路 35 b の内径より大きい。各第 1 ガス流路 35 a 及び各第 2 ガス流路 35 b それぞれの内径は特に制限されない。
- [0044] 各第 1 ガス流路 35 a は、ガス供給室 31 a に開口する。各第 1 ガス流路 35 a には、ガス供給室 31 a からガスが流入する。各第 2 ガス流路 35 b は、ガス回収室 31 b に開口する。各第 2 ガス流路 35 b からは、ガス回収室 31 b にガスが流出する。
- [0045] 支持基板 35 は、素子部 38 同士の短絡を防ぎつつガスを透過できるように、電子伝導性を有さない多孔質材料によって構成される。支持基板 35 は、例えば、CSZ（カルシア安定化ジルコニア）、8YSZ（イットリア安定化ジルコニア）、 $Y_2O_3$ （イットリア）、MgO（酸化マグネシウム）、 $MgAl_2O_4$ （マグネシアアルミナスピネル）あるいはこれらの複合物などによって構成することができる。支持基板 35 の気孔率は、20～60%とすることができる。なお、本明細書に記載の気孔率は、アルキメデス法によって測定される値である。
- [0046] 連通部材 36 は、支持基板 35 の先端部に取り付けられる。連通部材 36 は、例えば、支持基板 35 と同様の多孔質材料によって構成することができる。連通部材 36 は、連通流路 36 a を内部に有する。連通流路 36 a は、

各第1ガス流路35aと各第2ガス流路35bとに連通する。

[0047] 被覆層37は、支持基板35及び連通部材36の外表面を被覆する。被覆層37は、支持基板35及び連通部材36よりも緻密である。被覆層37の気孔率は、0～7%程度とすることができる。被覆層37は、後述する電解質3に使用される材料や結晶化ガラス等によって構成することができる。

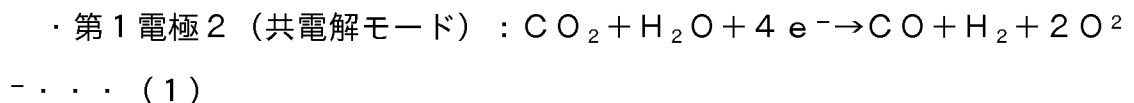
[0048] 各素子部38は、支持基板35に支持される。素子部38は、支持基板35の両主面上に配置されていてもよいし、いずれか一方の主面のみに配置されていてもよい。

[0049] [素子部38]

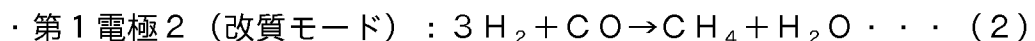
図5は、第1ガス流路35aに沿って切断した共電解／改質セル32の断面図である。

[0050] 各素子部38は、第1電極2、電解質3、第2電極4、反応防止膜5及びインターコネクタ6を有する。

[0051] 共電解／改質セル32が共電解モードで作動する場合、第1電極2は、下記(1)式に示す共電解の化学反応に従って、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>OからH<sub>2</sub>、CO及びO<sup>2-</sup>を生成する。



[0052] 共電解／改質セル32が改質モードで作動する場合、第1電極2は、下記(2)式に示す共電解の化学反応に従って、H<sub>2</sub>及びCOからCH<sub>4</sub>及びH<sub>2</sub>Oを生成する。



[0053] 第1電極2は、第1電極基体21及び第1電極活性部22を有する。

[0054] 第1電極基体21は、支持基板35上に配置される。本実施形態において、第1電極基体21は、支持基板35の表面に形成された凹部に埋設されているが、支持基板35の表面上に載置されていてもよい。第1電極基体21の厚さは、50～500μmとすることができる。

[0055] 第1電極基体21は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される

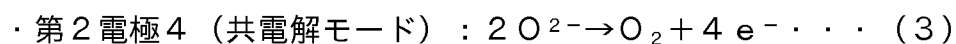
。第1電極基体21は、第1電極活性部22より高い電子伝導性を有することが好ましい。第1電極基体21は、酸素イオン伝導性を有していてもよいし、有していなくてもよい。第1電極基体21は、例えば、NiO及び8YSZの複合物、NiO及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合物、NiO及びCSZの複合物などによって構成することができる。

[0056] 第1電極活性部22は、第1電極基体21上に配置される。第1電極活性部22の厚さは、5～100μmとすることができる。第1電極活性部22は、酸素イオン伝導性及び電子伝導性を有する。第1電極活性部22は、第1電極基体21より高い酸素イオン伝導性を有することが好ましい。第1電極活性部22は、例えば、NiO及び8YSZの複合物、NiO及びGDC(Ce, Gd)O<sub>2</sub>、ガドリニウムドーパセリア)の複合物などによって構成することができる。

[0057] 電解質3は、第1電極2と第2電極4との間に配置される。電解質3は、第1電極2において生成されたO<sup>2-</sup>を第2電極4に伝達させる。電解質3は、第1電極2上に配置される。本実施形態において、電解質3は、2つのインターコネクタ6の間を支持基板35の長手方向に延びる。電解質3の厚さは、例えば、3～50μmとすることができる。

[0058] 電解質3は、酸素イオン伝導性を有し、かつ、電子伝導性を有さない緻密材料によって構成される。電解質3は、支持基板35よりも緻密である。電解質3の気孔率は、例えば、0～7%とすることができる。電解質3は、例えば、8YSZ、LSGM(ランタンガレート)などによって構成することができる。

[0059] 共電解／改質セル32が共電解モードで作動する場合、第2電極4は、下記(3)式に示す化学反応に従って、電解質3を介して第1電極2より伝達されるO<sup>2-</sup>からO<sub>2</sub>を生成する。



[0060] 共電解／改質セル32が改質モードで作動する場合、第2電極4は特に機能しない。

- [0061] 第2電極4は、第2電極活性部41及び第2電極基体42を有する。
- [0062] 第2電極活性部41は、反応防止膜5上に配置される。第2電極活性部41の厚さは、例えば、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができる。
- [0063] 第2電極活性部41は、酸素イオン伝導性及び電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。第2電極活性部41は、第2電極基体42より高い酸素イオン伝導性を有することが好ましい。第2電極活性部41は、例えば、 $\text{LSCF} = (\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  (ランタンストロンチウムコバルトフェライト)、 $\text{LSF} = (\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$  (ランタンストロンチウムフェライト)、 $\text{LNF} = \text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$  (ランタンニッケルフェライト)、 $\text{LSC} = (\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  (ランタンストロンチウムコバルタイト)、 $\text{SSC} = (\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  (サマリウムストロンチウムコバルタイト) などによって構成することができる。
- [0064] 第2電極基体42は、第2電極活性部41上に配置される。第2電極基体42は、インターコネクタ6を介して隣の素子部38の第1電極基体21と電氣的に接続される。第2電極基体42の厚さは、例えば、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることができる。
- [0065] 第2電極基体42は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。第2電極基体42は、第2電極活性部41より高い電子伝導性を有することが好ましい。第2電極基体42は、酸素イオン伝導性を有していてもよいし、有していなくてもよい。第2電極基体42は、例えば、 $\text{LSCF}$ 、 $\text{LSC}$ 、 $\text{Ag}$  (銀)、 $\text{Ag-Pd}$  (銀パラジウム合金) などによって構成することができる。
- [0066] 反応防止膜5は、電解質3と第2電極活性部41との間に配置される。反応防止膜5は、電解質3及び第2電極活性部41に含まれる物質が反応して電気抵抗の大きな反応層が形成されることを抑制する。反応防止膜5の厚さは、例えば、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。反応防止膜5は、緻密材料によって構成される。反応防止膜5は、例えば、 $\text{GDC}$ によって構成することができる。

[0067] インターコネクタ 6 は、第 2 電極基体 4 2 に接続されるとともに、隣の素子部 3 8 の第 1 電極基体 2 1 に接続される。インターコネクタ 6 の厚さは、例えば、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$  とすることができる。インターコネクタ 6 は、電子伝導性を有する緻密材料によって構成される。インターコネクタ 6 は、支持基板 3 5 より緻密である。インターコネクタ 6 の気孔率は、 $0 \sim 7\%$  とすることができる。インターコネクタ 6 は、例えば、 $\text{LaCrO}_3$ （ランタンクロマイト）、 $(\text{Sr}, \text{La})\text{TiO}_3$ （ストロンチウムチタネート）などによって構成することができる。

[0068] （メタン製造方法）

図 6 は、共電解／改質セル 3 2 を用いたメタン製造方法を説明するためのフロー図である。

[0069] ステップ S 1 において、共電解／改質セル 3 2 は、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  を共電解することによって  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  を第 1 電極 2 において生成する（共電解工程）。

[0070] ステップ S 2 において、貯留／供給部 4 0 は、共電解／改質セル 3 2 において生成された  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  を貯留する（第 1 貯留工程）。

[0071] ステップ S 3 において、貯留／供給部 4 0 は、貯留した  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  を共電解／改質セル 3 2 に供給する（供給工程）。

[0072] ステップ S 4 において、共電解／改質セル 3 2 は、 $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  を改質することによって  $\text{CH}_4$  を生成する（改質工程）。

[0073] ステップ S 5 において、メタン貯留部 5 0 は、共電解／改質セル 3 2 において生成された  $\text{CH}_4$  を貯留する（第 2 貯留工程）。

[0074] （特徴）

メタン製造システム 1 は、共電解／改質セル 3 2 と、共電解／改質セル 3 2 の作動温度を制御する制御部 6 0 とを備える。共電解／改質セル 3 2 は、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  を第 1 電極 2 において生成する共電解モードと、共電解モードで生成された  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  から  $\text{CH}_4$  を第 1 電極 2 において生成する改質モードとのいずれかで作動する。制御部 6 0 は、改質モードにお

ける共電解／改質セル 32 の作動温度を、共電解モードにおける共電解／改質セル 32 の作動温度より低くする。

[0075] このように、共電解／改質セル 32 において生成された  $H_2$  及び  $CO$  を用いて、 $CH_4$  を共電解／改質セル 32 においてオンサイトで生成することができる。従って、共電解装置が設置されたプラントから改質装置が設置されたプラントまで  $H_2$  及び  $CO$  を輸送する必要がない。

[0076] (実施形態の変形例)

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。

[0077] [変形例 1]

上記実施形態において、共電解／改質セル 32 は、横縞型の SOEC であることとしたが、これに限られない。共電解／改質セル 32 は、縦縞型（中空平板型）、平板型、円筒型などの SOEC であってもよい。縦縞型の SOEC の構成は、例えば特開特開 2015-125897 号公報に記載されている。平板型の SOEC の構成は、例えば特開 2020-177839 号公報に記載されている。円筒型 SOEC の構成は、例えば特開特開 2008-270203 号公報に記載されている。ただし、横縞型の SOEC は、他の SOFC に比べて  $H_2O$  の利用効率が高いため特に好ましい。

[0078] [変形例 2]

上記実施形態において、素子部 38 は、第 1 電極 2、電解質 3、第 2 電極 4、反応防止膜 5 及びインターコネクタ 6 を有することとしたが、少なくとも第 1 電極 2、電解質 3 及び第 2 電極 4 を有していればよい。

[0079] [変形例 3]

上記実施形態において、制御部 60 は、各共電解／改質セル 32 が改質モードで作動する場合、第 3 配管 L3 に配置されたポンプ 60a を駆動させることによって、貯留／供給部 40 から共電解／改質装置 30 に  $H_2$  及び  $CO$  を供給することとしたが、これに限られない。例えば、貯留／供給部 40 に貯

留された $H_2$ 及び $CO$ が加圧されている場合、制御部60は、ポンプ60aに代えて設けられた流量調整弁の開度を調整することによって、貯留／供給部40から共電解／改質装置30に $H_2$ 及び $CO$ を供給してもよい。

### 符号の説明

|        |    |             |
|--------|----|-------------|
| [0080] | 1  | メタン製造システム   |
|        | 10 | $CO_2$ 供給装置 |
|        | 20 | $H_2O$ 供給装置 |
|        | 30 | 共電解／改質装置    |
|        | 31 | マニホールド      |
|        | 32 | 共電解／改質セル    |
|        | 38 | 素子部         |
|        | 2  | 第1電極        |
|        | 3  | 電解質         |
|        | 4  | 第2電極        |
|        | 40 | 貯留／供給部      |
|        | 50 | メタン貯留部      |
|        | 60 | 制御部         |
|        | L1 | 第1配管        |
|        | L2 | 第2配管        |
|        | L3 | 第3配管        |

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び第2電極の間に配置される電解質とを有する共電解／改質セルと、  
前記共電解／改質セルの作動温度を制御する制御部と、  
を備え、  
前記共電解／改質セルは、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を前記第1電極において生成する共電解モードと、前記共電解モードで生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ から $\text{CH}_4$ を前記第1電極において生成する改質モードとのいずれかで作動し、  
前記制御部は、前記改質モードにおける前記共電解／改質セルの作動温度を、前記共電解モードにおける前記共電解／改質セルの作動温度より低くする、  
メタン製造システム。
- [請求項2] 前記共電解モードにおける前記共電解／改質セルの作動温度は、 $700^\circ\text{C}$ 以上 $850^\circ\text{C}$ 以下であり、  
前記改質モードにおける前記共電解／改質セルの作動温度は、 $350^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下である、  
請求項1に記載のメタン製造システム。
- [請求項3] 前記共電解／改質セルが前記共電解モードで作動する場合、前記第1電極において生成された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を貯留し、前記共電解／改質セルが前記改質モードで作動する場合、貯留された $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を前記第1電極に供給する貯留／供給部を備える、  
請求項1又は2に記載のメタン製造システム。
- [請求項4] 第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び第2電極の間に配置される電解質とを有する共電解／改質セルを用いたメタン製造方法であって、  
 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を前記第1電極において生成する共電解工程と、

前記共電解工程で生成された $H_2$ 及び $CO$ から $CH_4$ を前記第1電極において生成する改質工程と、  
を備えるメタン製造方法。

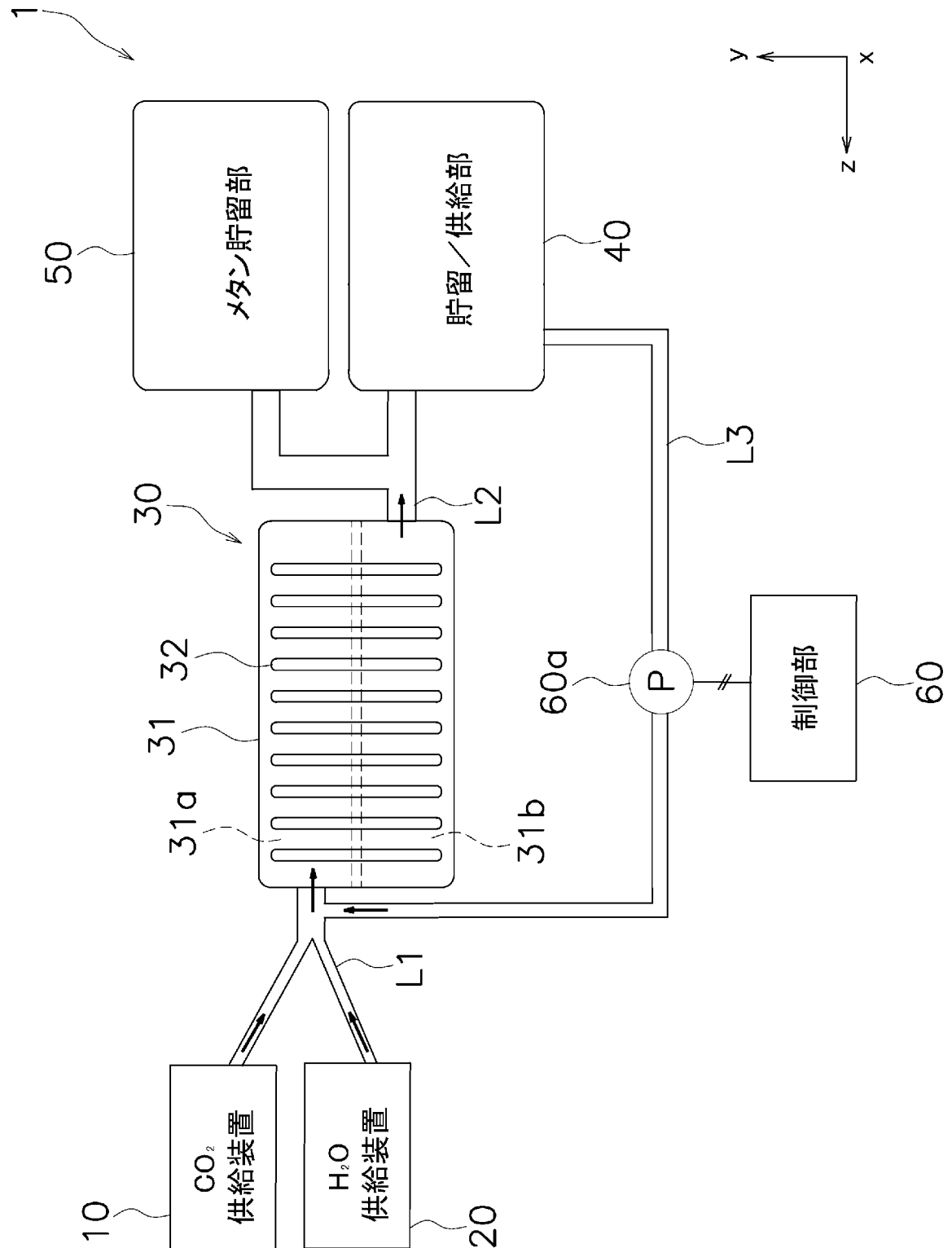
[請求項5] 前記共電解工程で生成された $H_2$ 及び $CO$ を貯留する第1貯留工程をさらに備え、

前記改質工程では、前記貯留工程で貯留された $H_2$ 及び $CO$ から $CH_4$ を生成する、  
請求項4に記載のメタン製造方法。

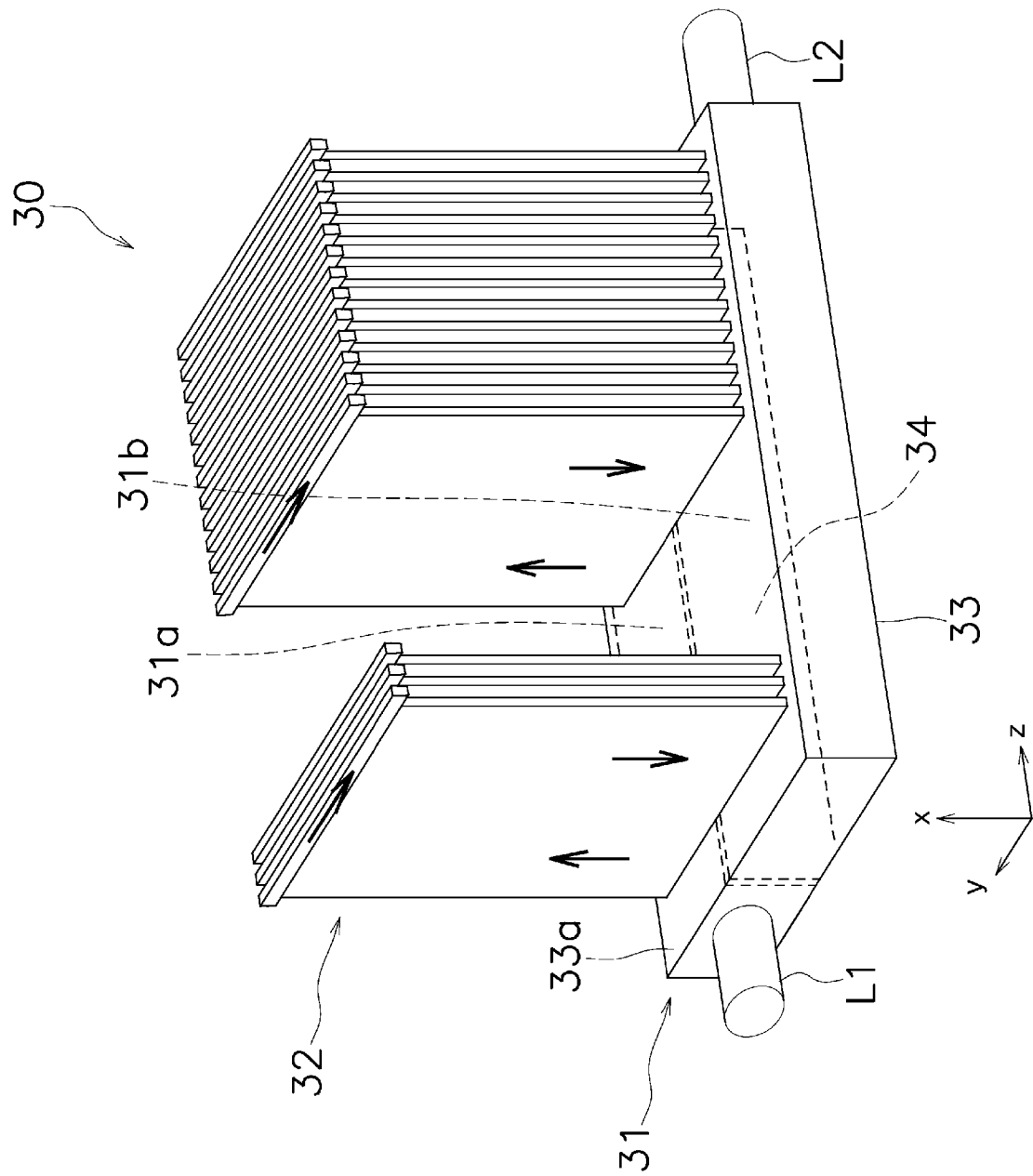
[請求項6] 前記改質工程で生成された $CH_4$ を貯留する第2貯留工程をさらに備える、

請求項5に記載のメタン製造方法。

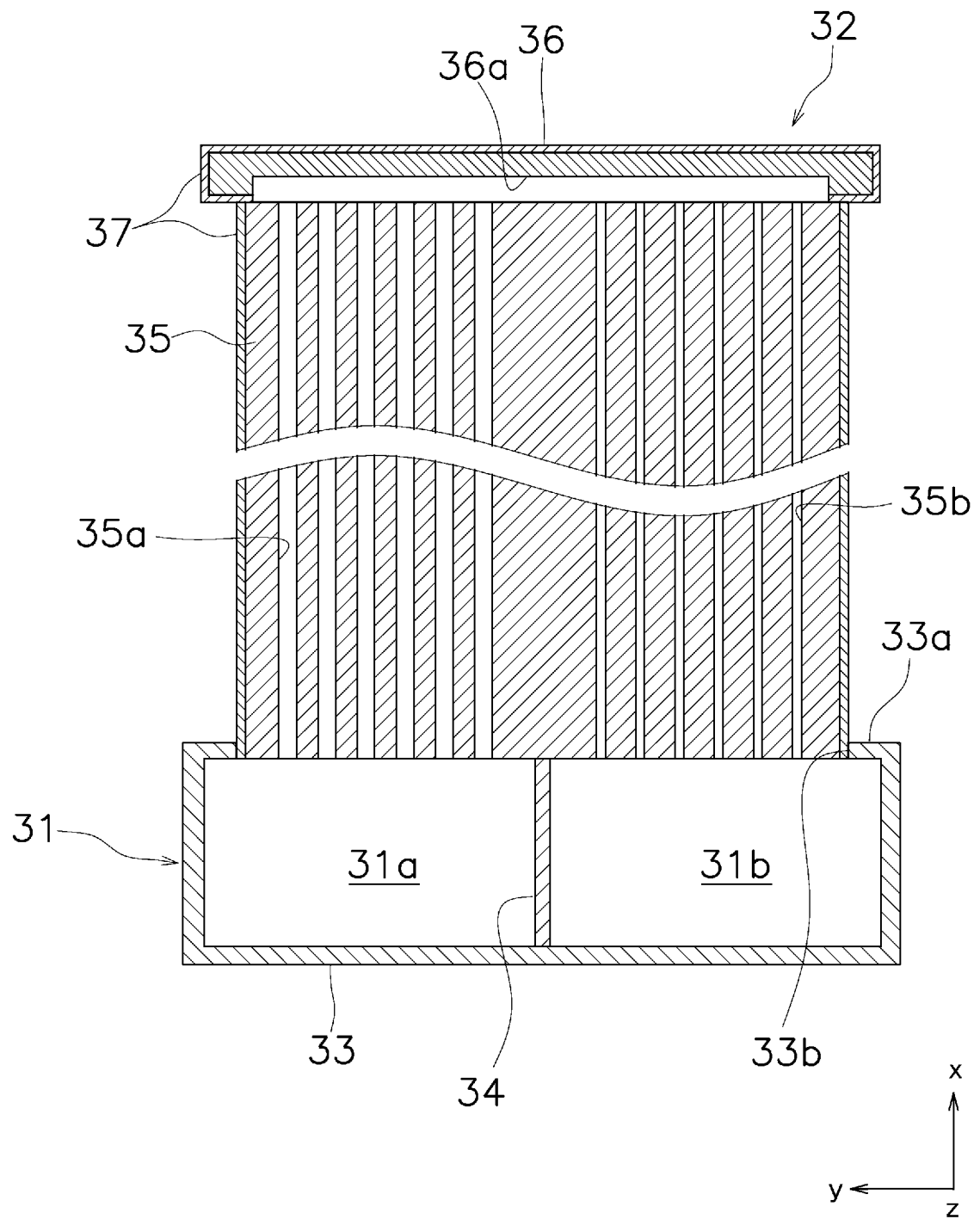
[図1]



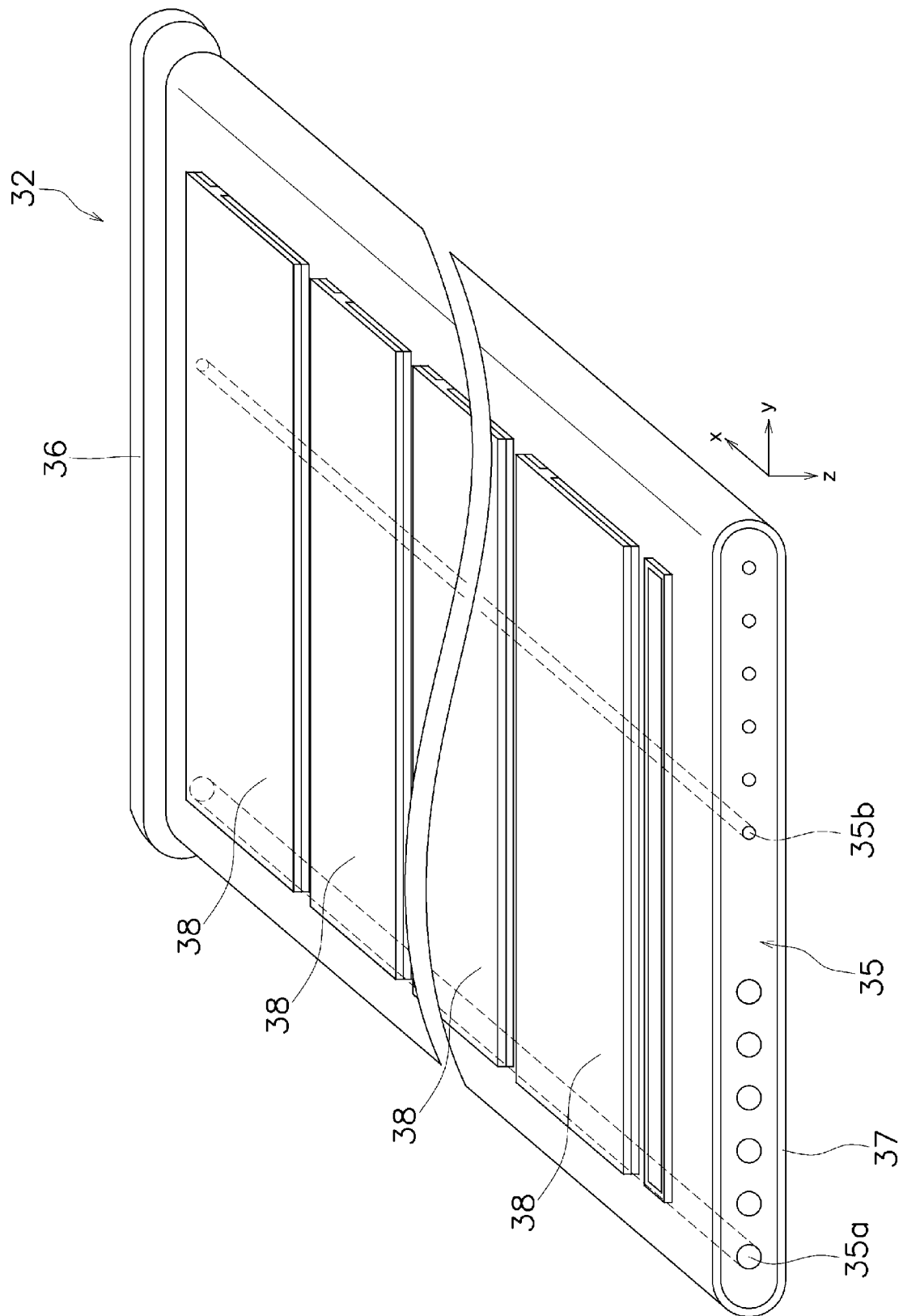
[図2]



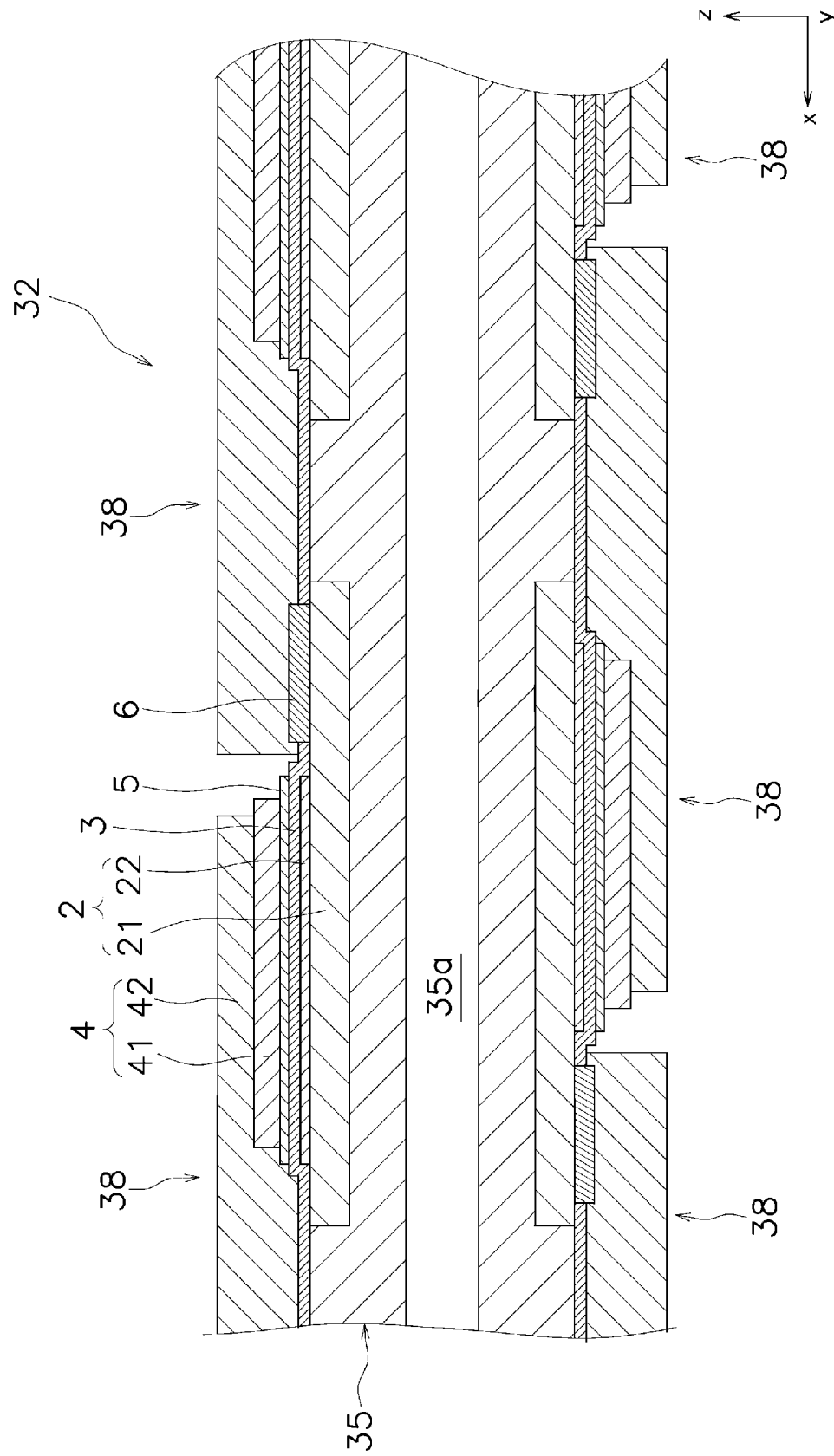
[図3]



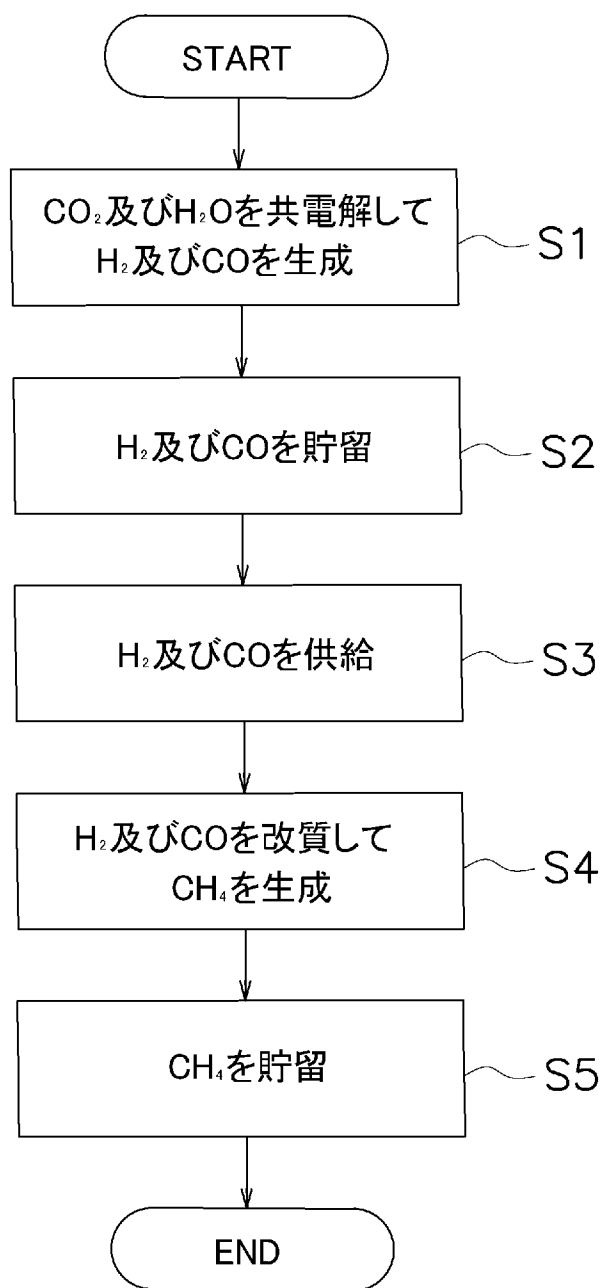
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009406

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C07C 1/04*(2006.01)i; *C07C 9/04*(2006.01)i; *C25B 1/23*(2021.01)i

FI: C07C1/04; C07C9/04; C25B1/23

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)

C07C1/04; C07C9/04; C25B1/23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2019-112717 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 11 July 2019 (2019-07-11)<br>claims, paragraphs [0040], [0046]-[0047], [0076]-[0096], fig. 3                                                          | 1-6                   |
| X         | WO 2020/071376 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 April 2020 (2020-04-09)<br>claims, example 2, fig. 2                                                                                            | 1-6                   |
| A         | CHEN, Long et al. Direct synthesis of methane from CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O co-electrolysis in tubular solid oxide electrolysis cells. Energy and Environmental Science. 2014, vol. 7, pp. 4018-4022, ISSN 1754-5692<br>fig. 1 | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/009406**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                               |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| JP                                        | 2019-112717 | A  | 11 July 2019                         | US                                                                    | 2019/0194816 | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | claims, paragraphs [0044],<br>[0050]-[0051], [0089]-[0122],<br>fig. 3 |              |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP                                                                    | 3502317      | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | FR                                                                    | 3075832      | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CA                                                                    | 3028495      | A1 |                                      |
| WO                                        | 2020/071376 | A1 | 09 April 2020                        | CN                                                                    | 112770837    | A  |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C07C 1/04(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i; C25B 1/23(2021.01)i<br>FI: C07C1/04; C07C9/04; C25B1/23                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C07C1/04; C07C9/04; C25B1/23<br>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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                 | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2022年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2022年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2022年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922-1996年                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971-2022年                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996-2022年                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994-2022年                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                  |           |            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2019-112717 A (コミッサリア ア レネルジー アトミック エ オ ゼネルジ ザル<br>タナテイヴ) 11.07.2019 (2019-07-11)<br>特許請求の範囲, [0040], [0046]-[0047], [0076]-[0096], 図3                                                                                                      | 1-6                                                             |           |            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2020/071376 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 09.04.2020 (2020-<br>04-09)<br>請求の範囲, 実施例2, 図2                                                                                                                                                           | 1-6                                                             |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CHEN, Long et al., Direct synthesis of methane from CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O co-electrolysis<br>in tubular solid oxide electrolysis cells, Energy and Environmental Science,<br>2014, Vol. 7, pp. 4018-4022, ISSN 1754-5692<br>Fig. 1 | 1-6                                                             |           |            |             |            |             |            |             |            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>公表されたもの<br>“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<br>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<br>付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>後に公表された文献<br>“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抵<br>触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引<br>用するもの<br>“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<br>又は進歩性がないと考えられるもの<br>“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<br>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<br>いと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>17.05.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                | 国際調査報告の発送日<br>24.05.2022                                        |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>阿久津 江梨子 4H 5808<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3443 |           |            |             |            |             |            |             |            |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/009406

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                            |              |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--------------------------------------------------------|--------------|----|-----|
| JP   | 2019-112717 | A  | 11.07.2019 | US                                                     | 2019/0194816 | A1 |     |
|      |             |    |            | 請求の範囲, [0044],<br>[0050]-[0051], [0089]-<br>[0122], 図3 |              |    |     |
|      |             |    |            | EP                                                     | 3502317      | A1 |     |
|      |             |    |            | FR                                                     | 3075832      | A  |     |
|      |             |    |            | CA                                                     | 3028495      | A1 |     |
| WO   | 2020/071376 | A1 | 09.04.2020 | CN                                                     | 112770837    | A  |     |