

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/133410

発行日 平成29年4月6日 (2017.4.6)

(43) 国際公開日 平成27年9月11日 (2015.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C25B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 Z	4 D 0 0 6
C25B 11/08 (2006.01)	C 2 5 B 11/08 A	4 K 0 1 1
C25B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 A	4 K 0 2 1
C25B 9/10 (2006.01)	C 2 5 B 9/10	
C25B 1/00 (2006.01)	C 2 5 B 1/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2016-506467 (P2016-506467)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/055968
 (22) 国際出願日 平成27年2月27日 (2015.2.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-40719 (P2014-40719)
 (32) 優先日 平成26年3月3日 (2014.3.3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

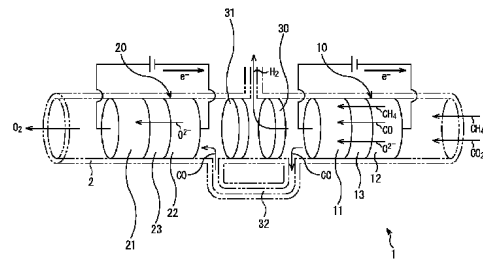
(71) 出願人 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100090273
 弁理士 園分 孝悦
 (72) 発明者 平田 好洋
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 国立大学法人 鹿児島大学内
 (72) 発明者 上野 真奈
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 国立大学法人 鹿児島大学内
 (72) 発明者 下之蘭 太郎
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学反応器及び複合電気化学反応器

(57) 【要約】

電気化学反応器 (20) には、ルテニウム及びイットリア安定化ジルコニアを含有するアノード電極 (21) と、ニッケル及びイットリア安定化ジルコニ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、イットリア安定化ジルコニアを含有し、酸化物イオンを透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる電解質膜 (23) と、が含まれる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム及びイットリア安定化ジルコニアを含有するアノード電極と、
ニッケル及びイットリア安定化ジルコニ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、イットリア安定化ジルコニア
を含有し、酸化物イオンを透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる電解質膜と、
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、
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酸素を生成する第 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、

ルテニウム及びイットリア安定化ジルコニアを含有するアノード電極と、
ニッケル及びイットリア安定化ジルコニ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、イットリア安定化ジルコニア
を含有し、酸化物イオンを透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる電解質膜と、
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】

前記第 1 の電気化学反応器と前記第 2 の電気化学反応器との間に設けられ、前記第 1 の
電気化学反応器により生成された水素及び一酸化炭素を互いに分離する分離膜を有するこ
とを特徴とする請求項 2 に記載の複合電気化学反応器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

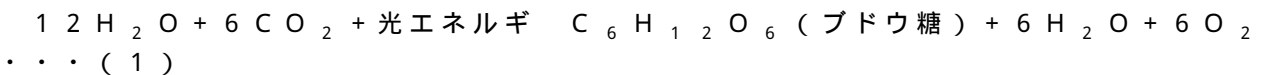
【0001】

本発明は、電気化学反応器及び複合電気化学反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、温室効果を有する二酸化炭素の増加による地球温暖化が、世界的な問題となっ
ている。植物の光合成プロセスは理想的だが、これに基づく工業的システムの実用化には未
だ至っていない。植物の光合成プロセスは(1)式で表され、CO₂がブドウ糖として固
定化されるとき、酸素ガス及び水が放出される。



【0003】

また、メタノールを含む水溶液中にCO₂を吹き込んで電解を行うと、水素、メタン、
エチレン、エタン、CO、ギ酸メチル等が生成することが報告されている。

【0004】

また、人工的に二酸化炭素や一酸化炭素から酸素ガスを生成することを目的とした技術
が特許文献 1 に記載されている。この技術によれば所期の目的は達成されるものの、高い
効率で酸素ガスを得ることは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 173980 号公報

【特許文献 2】特許第 5376381 号公報

【特許文献 3】特開昭 62 - 36005 号公報

【特許文献 4】特開昭 62 - 36006 号公報

【特許文献 5】国際公開第 2009 / 157454 号

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】Electrolytic reduction of carbon dioxide to formic acid, K. S. Udupa, Gs Subraman, H. V. K. Udupa, Electrochim. Acta, vol. 16, pp. 1593-1598 (1971)

【非特許文献 2】Electroreduction of carbon-dioxide by metal phthalocyanines, N. Furuya, S. Koide, Electrochim. Acta, vol. 36, pp.1309-1313 (1991)

【非特許文献 3】Electrocatalytic formation of CH₄ from CO₂ on a Pt gas diffusion electrode, K. Hara, T. Sakata, J. Electrochem. Soc., vol. 144, pp. 539-545 (1997)

【非特許文献 4】High-rate gas-phase CO₂ reduction to ethylene and methane using gas-diffusion electrodes, R. L. Cook, R. C. Macduff, A. F. Sammells, J. Electrochem. Soc., vol. 137, pp. 607-608 (1990) 10

【非特許文献 5】The electrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide to methanol at molybdenum electrodes with low overpotentials, D. P. Summers, S. Leach, K. W. Frese, J. Electroanal. Chem., vol. 205, pp. 219-232 (1986)

【非特許文献 6】Electrochemical decomposition of CO₂ and CO gases using porous yttria-stabilized zirconia cell, Y. Hirata, M. Ando, N. Matsunaga, S. Sameshima, Ceramics International, vol. 38, pp. 6377-6387 (2012)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 20

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、二酸化炭素や一酸化炭素から酸素ガスを高い効率で生成することができる電気化学反応器及び複合電気化学反応器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明に係る電気化学反応器は、ルテニウム及びイットリア安定化ジルコニアを含有するアノード電極と、ニッケル及びイットリア安定化ジルコニ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、イットリア安定化ジルコニアを含有し、酸化物イオンを透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる電解質膜と、を有することを特徴とする。 30

【 0 0 0 9 】

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、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酸素を生成する第 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、ルテニウム及びイットリア安定化ジルコニアを含有するアノード電極と、ニッケル及びイットリア安定化ジルコニ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、イットリア安定化ジルコニアを含有し、酸化物イオンを透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる電解質膜と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】 40

本発明によれば、適切な電解質膜を間に挟んだアノード電極及びカソード電極での電気化学反応により、人工的に二酸化炭素や一酸化炭素から酸素ガスを高い効率で生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【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、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 3】図 3 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 4】図 4 は、電解質膜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、カソード電極用の粉体、及び電解質膜を一体化 50

させる方法を示す図である。

【図6】図6は、実験で用いた電気化学反応システムの構成を示す図である。

【図7】図7は、第1の実験でのCO分解率を示すグラフである。

【図8】図8は、第1の実験においてアノード電極及びカソード電極のX線回折法による分析の結果を示すグラフである。

【図9】図9は、第2の実験での出口ガスの成分の変化を示すグラフである。

【図10】図10は、第3の実験での出口ガスの成分の変化を示すグラフである。

【図11】図11は、第3の実験でのCO分解率と出口ガス割合の計算値を示すグラフである。

【図12】図12は、Cが酸化される反応における標準ギブス自由エネルギー変化 (G^0) を示すグラフである。 10

【図13】図13は、析出したCと実験に使用したガス量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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。

【0013】

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、電気化学反応器10、分離膜30、仕切り板31、及び電気化学反応器20が含まれている。

【0014】 20

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。アノード電極11は、例えばRu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NiとGDCとの混合物の多孔質体から構成されている。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。

【0015】

分離膜30は水素を透過させ、一酸化炭素の透過を妨げる。複合電気化学反応器1が30 ~ 100 程度の比較的低い温度環境下で用いられる場合、分離膜30としては、例えば、ポリモノクロロパラキシレンの膜 (UCC)、アモルファスナイロンフィルム (Allied Chemical and Dye Co.)、芳香族四塩基酸と芳香族アミンとの共重合体のアモルファスフィルム (DuPont) 等の高分子非多孔質膜が用いられる。サイズの小さい水素分子は分子拡散により分離膜30を通過するが、一酸化炭素はサイズが大きいため、分離膜30を透過しない。複合電気化学反応器1が比較的高い温度環境下で用いられる場合、分離膜30としては、例えば、非晶質シリカフィルムが用いられる。比較的高い温度環境下では、シリカの構造中の隙間を水素分子が拡散できるため、水素分子は分離膜30を通過するが、一酸化炭素はサイズが大きいため、シリカの構造中の隙間を拡散せず、分離膜30を透過しない。仕切り板31は、水素の透過を妨げる。仕切り板31としては、気体の透過を妨げる板が用いられる。 40

【0016】

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、イットリア安定化ジルコニア (YSZ: yttria-stabilized zirconia) 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RuとYSZ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22は、例えばNiとYSZとの混合物の多孔質体から構成されている。また、電解質膜23は、例えばYSZから構成されている。また、例えば電解質膜23は緻密であることが好ましい。つまり、電解質膜23に閉気孔があっても、開気孔又は連通孔はないことが好ましい。YSZの組成は特に限定されないが、例えば Y_2O_3 の割合が8mol%、 ZrO_2 の割合が92mol%であり、 $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.9}$ で表される。電解質膜23の厚さは、例えば40 μ m程度である。ここでいう厚さとは 50

、アノード電極 2 1 とカソード電極 2 2 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 2 0 が構成されている。

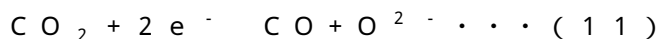
【 0 0 1 7 】

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 1 0 及び 2 0 は、例えば、アノード電極 1 1 とカソード電極 2 2 とが、分離膜 3 0 を間に挟んで対向するように管 2 に入れられて使用される。電気化学反応器 1 0 では、アノード電極 1 1 とカソード電極 1 2 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 2 0 では、アノード電極 2 1 とカソード電極 2 2 との間に 1 V ~ 8 V 程度の電圧が印加される。また、例えば、電気化学反応器 1 0 の温度は 7 0 0 ~ 8 0 0 程度とされ、電気化学反応器 2 0 の温度は 8 0 0 程度とされる。

10

【 0 0 1 8 】

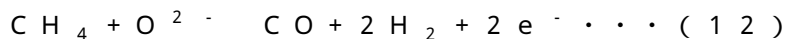
カソード電極 1 2 に向けてメタン (C H ₄) 及び二酸化炭素 (C O ₂) を含む原料ガスが供給されると、カソード電極 1 2 において、(1 1) 式に示す二酸化炭素の還元反応が生じる。



【 0 0 1 9 】

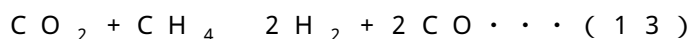
この還元反応で生じた酸化物イオン (O ²⁻) は一酸化炭素 (C O) 及びメタン (C H ₄) と共に電解質膜 1 3 を透過し、アノード電極 1 1 まで到達する。そして、酸化物イオン (O ²⁻) 及びメタン (C H ₄) がアノード電極 1 1 に到達すると、アノード電極 1 1 において、(1 2) 式に示すメタンの酸化反応が生じる。

20



【 0 0 2 0 】

(1 1) 式及び (1 2) 式より、電気化学反応器 1 0 における全反応の反応式は、(1 3) 式で表わされる。



【 0 0 2 1 】

このように、電気化学反応器 1 0 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。

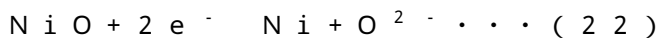
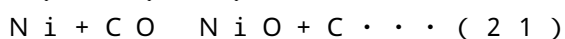
【 0 0 2 2 】

電気化学反応器 1 0 により生成された水素及び一酸化炭素のうち水素は分離膜 3 0 を透過するが、仕切り板 3 1 を透過できず、例えば管 2 の外部に排出され、収集される。一方、一酸化炭素は分離膜 3 0 を透過できないが、バイパス部 3 2 を通じて電気化学反応器 2 0 のカソード電極 2 2 に供給される。

30

【 0 0 2 3 】

カソード電極 2 2 に向けて一酸化炭素が供給されると、カソード電極 2 2 において、(2 1) 式、(2 2) 式に示す反応が生じる。



【 0 0 2 4 】

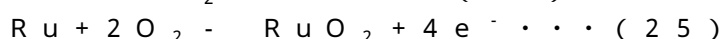
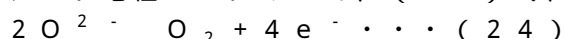
従って、カソード電極 2 2 では、(2 3) 式に示す一酸化炭素の還元反応が生じることとなる。

40



【 0 0 2 5 】

この還元反応で生じた酸化物イオン (O ²⁻) は電解質膜 2 3 を透過し、アノード電極 2 1 まで到達する。そして、酸化物イオン (O ²⁻) がアノード電極 2 1 に到達すると、アノード電極 2 1 において、(2 4) 式、(2 5) 式に示す反応が生じる。

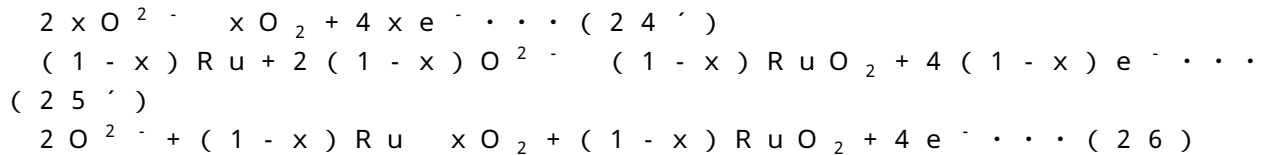


【 0 0 2 6 】

ここで、(2 4) 式の反応割合を x (0 < x < 1) とすると、(2 5) 式の反応割合は

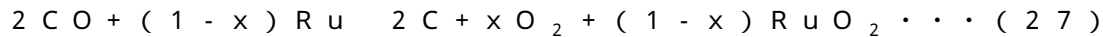
50

(1-x)となる。従って、反応割合xを考慮すると、(24)式、(25)式の反応は(24')式、(25')式で表わされる。アノード電極21では、(24')式と(25')式との和より(26)式に示す反応が生じることとなる。



【0027】

(23)式及び(26)式より、電気化学反応器20では、(27)式に示す反応が生じる。

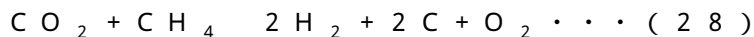


【0028】

このようにして、電気化学反応器20を用いて酸素ガスを製造することができる。

【0029】

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、(28)式に示す反応が生じる。



【0030】

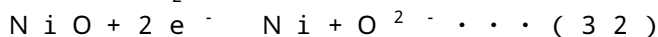
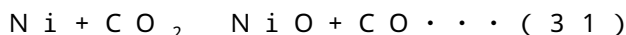
つまり、複合電気化学反応器1を用いれば、メタン及び二酸化炭素から水素及び酸素を製造することができる。例えば、水素は燃料電池の燃料に用いることができる。

【0031】

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。

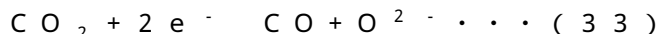
【0032】

電気化学反応器20は電気化学反応器10から分離して用いることもできる。そして、電気化学反応器20のカソード電極22に向けて二酸化炭素が供給されると、カソード電極22において、(31)式、(32)式に示す反応が生じる。



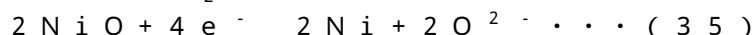
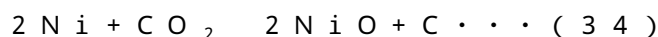
【0033】

従って、カソード電極22では、(33)式に示す二酸化炭素の還元反応が生じることとなる。



【0034】

二酸化炭素が供給された場合に、カソード電極22において、(34)式、(35)式に示す反応が生じることもある。



【0035】

この場合、カソード電極22では、(36)式に示す二酸化炭素の還元反応が生じることとなる。



【0036】

ここで、(33)式の反応割合をy(0<y<1)とすると、(36)式の反応割合は(1-y)となる。従って、反応割合yを考慮すると、(33)式、(36)式の反応は(33')式、(36')式で表わされる。アノード電極21では、(33')式と(36')式との和より(37)式に示す反応が生じることとなる。

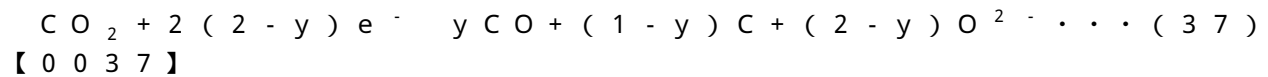
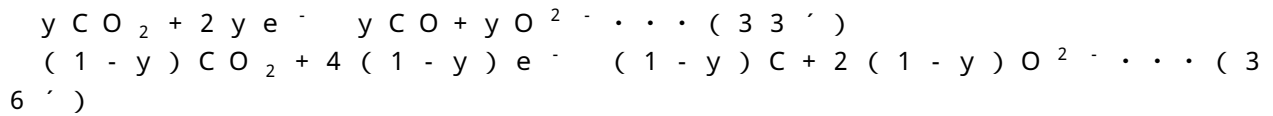
10

20

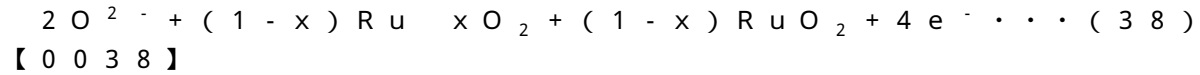
30

40

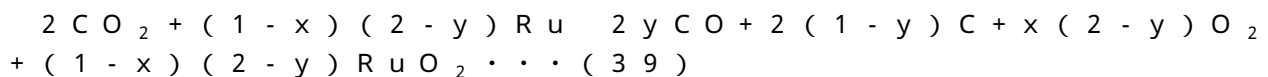
50



この還元反応で生じた酸化物イオン (O^{2-}) は電解質膜 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-}) 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、(38) 式に示す反応が生じる。



(37) 式及び (38) 式より、電気化学反応器 20 では、(39) 式に示す反応が生じる。



このようにして、電気化学反応器 20 を用いて酸素ガスを製造することができる。

【0040】

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。

【0041】

まず、アノード電極 21 用の粉体及びカソード電極 22 用の粉体を作製する。図 2 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 3 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。

【0042】

アノード電極 21 用の粉体の作製では、図 2 に示すように、まず、塩化ルテニウム水和物の粉体及び YSZ の粉体をルテニウム量に換算して $\text{Ru} : \text{YSZ} = 30 : 70$ の体積比で混ぜ合わせる。次いで、この混合物の固体含有量が 30 体積% になるように再蒸留水で分散させた懸濁液 (サスペンション) を作製し、1.3 M の NH_4OH 溶液を用いてサスペンションの pH を、例えば 10 に調整する。その後、サスペンションの凍結乾燥を行い、800 °C で 1 時間の仮焼及び 1000 °C で 2 時間の仮焼を空気中で行う。このようにして、アノード電極 21 用の粉体として RuO_2 - YSZ 粉体が得られる。

【0043】

カソード電極 22 用の粉体の作製では、図 3 に示すように、まず、1.4 M の硝酸ニッケル六水和物水溶液に YSZ の粉体をニッケル量に換算して $\text{Ni} : \text{YSZ} = 30 : 70$ 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。その後、サスペンションの凍結乾燥を行い、600 °C で 1 時間の仮焼及び 1000 °C で 2 時間の仮焼を空気中で行う。このようにして、カソード電極 22 用の粉体として NiO - YSZ 粉体が得られる。

【0044】

また、電解質膜 23 を作製する。図 4 は電解質膜 23 を作製する方法を示す図である。電解質膜 23 の作製では、YSZ の粉体を固体含有量が 20 体積% になるように、トルエン及びイソプロパノールの混合溶液中に分散させて、懸濁液 (サスペンション) を作製する。混合溶液におけるトルエンとイソプロパノールとの体積比は、例えば 1 : 2 とする。次いで、サスペンションに、粉体に対して 9 質量% のポリエチレングリコール (可塑剤) 及び 5 質量% のポリビニルブチラール (結合剤) を加える。その後、サスペンションを 24 時間、攪拌する。そして、攪拌後のサスペンションを用いてドクターブレード法により YSZ 膜を形成する。ドクターブレード法による YSZ 膜の形成では、例えば、前ブレードを 80 μm 、後ブレードを 150 μm 、送り速度を 50 mm / 分、乾燥時間を 1 週間とする。

【0045】

次に、アノード電極 21 用の粉体、カソード電極 22 用の粉体、及び電解質膜 23 を一

10

20

30

40

50

体化させる。図5は、アノード電極21用の粉体、カソード電極22用の粉体、及び電解質膜23を一体化させる方法を示す図である。

【0046】

先ず、電解質膜23とカソード電極22用のNiO-YSZ粉体とを互いに積層し、50MPaで1分間の一軸加圧成形及び100MPaで1分間の等方加圧成形によりペレット状の積層体を作製する。次いで、積層体を空气中、1400℃で4時間、共焼結して共焼結体を作製する。その後、アノード電極21用のRuO₂-YSZ粉体を90体積%エタノール-10体積%ポリエチレングリコール混合溶液中に固体含有量が15体積%となるように分散させてサスペンションを作製し、このサスペンションを共焼結体の電解質膜23の表面にスクリーン印刷する。続いて、900℃で1時間、焼き付けを行う。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を製造することができる。

10

【0047】

次に、本発明者らが行った実験について説明する。

【0048】

(第1の実験)

第1の実験では、図6に示すように、上記の実施形態と同様の構成の電気化学反応器20を有する電気化学システムを構築し、この電気化学システムを用いて電気化学反応器20の特性の調査を行った。ここでは、YSZの粉体として、東ソー株式会社製の純度が99.9質量%超の8mol%Y₂O₃-92mol%ZrO₂(Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93})の粉体を用いた。

20

【0049】

電気化学反応器20は、上記の実施形態と同様の方法で作製した。そして、ガラスシール123を介して電気化学反応器20をアルミナホルダ121及び122内に挿入した。なお、アルミナホルダ121及び122の間にガラスリング124を介在させた。アルミナホルダ121の下端にガラスシール125を介して磁製管127を繋ぎ、アルミナホルダ122の上端にガラスシール126を介して磁製管129を繋いだ。また、アルミナホルダ121の下端にガスが通流する開口部を設け、アルミナホルダ122の上端にもガスが通流する開口部を設けた。そして、これら開口部を介して、直流電源131に接続された白金線133、及び電流計132に接続された白金線134を、アノード電極21及びカソード電極22に接続した。なお、アノード電極21への白金線133及び134の接続には白金メッシュ136及び白金ペーストを用い、カソード電極22への白金線133及び134の接続には白金メッシュ135及び白金ペーストを用いた。磁製管127の内側の空間を二分する磁製管128を設け、磁製管129の内側の空間を二分する磁製管130を設けた。

30

【0050】

アルミナホルダ121及び122並びに磁製管127~130には、株式会社ニッカト一製のHB(成分:40.6質量%SiO₂、56.2質量%Al₂O₃、0.2質量%TiO₂、0.5質量%Fe₂O₃、0.2質量%CaO、0.1質量%MgO、0.5質量%Na₂O、1.7質量%K₂O)を用いた。そして、電気化学システムの組み立てに当たっては、電気化学反応器20とアルミナホルダ121及び122並びに磁製管127~130との封着のために、870℃に15分間保持した。その後、カソード電極22内の酸化ニッケル及びアノード電極21内の酸化ルテニウムを還元するために、800℃まで降温した後に、カソード電極22側及びアノード電極21側に水を含ませた水素(97体積%H₂、3体積%H₂O)を100ml/分で供給し、24時間、保持した。還元の後、電気化学反応器20の内部に残留しているH₂を除去するためにArを100ml/分で1時間供給した。

40

【0051】

そして、800℃で、10体積%CO-90体積%Arガスを磁製管128の内側を通じて5ml/分でカソード電極22に供給し、Arガスを磁製管130の内側を通じて2

50

0 ml / 分でアノード電極 2 1 に供給した。また、直流電源 1 3 1 によりアノード電極 2 1 とカソード電極 2 2 との間に 1 . 0 V ~ 8 . 0 V の電圧を印加し、磁製管 1 2 7 と磁製管 1 2 8 との間を通じて排出されるガスの組成、磁製管 1 2 9 と磁製管 1 3 0 との間を通じて排出されるガスの組成をガスクロマトグラフィーで分析した。

【 0 0 5 2 】

この結果を図 7 に示す。図 7 中の縦軸は CO 分解率を示している。CO 分解率は、CO の分解反応 ($2CO \rightarrow 2C + O_2$) に由来するアノード電極 2 1 での O_2 ガスの生成量から求めた。印加電圧が 1 . 0 V の場合の CO 分解率は、9 % ~ 15 % であった。一方、印加電圧を 2 . 0 V 以上に増加させると、分解率は急激に増加し、ばらつきはあるものの長時間にわたり 67 % ~ 100 % に達した。電気化学反応器 2 0 を流れた電流は印加電圧に

10

【 0 0 5 3 】

この分解実験を行った後には、カソード電極 2 2 の表面及びアノード電極 2 1 の表面の X 線回折分析を行った。この結果を図 8 に示す。図 8 (a) はカソード電極 2 2 の表面の分析結果を示し、図 8 (b) はアノード電極 2 1 の表面の分析結果を示す。カソード電極 2 2 には、YSZ、Ni 及び Pt の存在が確認された。アノード電極 2 1 には、YSZ、Ru、 RuO_2 及び Pt の存在が確認された。輸送された一部の O^{2-} イオンによって、Ru が RuO_2 へ酸化されたことが分かる。また、カソード電極 2 2 の断面を電子線プロ

20

【 0 0 5 4 】

以上の実験結果より、上記の (2 1) 式 ~ (2 7) 式の反応が生じていることが裏付けられた。すなわち、CO が Ni 及び Ru と電気化学的に反応し、その結果、C、 O_2 、及び RuO_2 が生成された。なお、図 7 の CO 分解率は反応割合 x が 1 の場合に相当する値である。

【 0 0 5 5 】

(第 2 の実験)

第 2 の実験では、第 1 の実験で用いた電気化学システムと同様のものを作製した。そして、800 で、 CO_2 ガスを磁製管 1 2 8 の内側を通じて 5 ml / 分でカソード電極 2 2 に供給し、Ar ガスを磁製管 1 3 0 の内側を通じて 20 ml / 分でアノード電極 2 1 に供給した。また、直流電源 1 3 1 によりアノード電極 2 1 とカソード電極 2 2 との間に 1 . 0 V ~ 8 . 0 V の電圧を印加し、磁製管 1 2 7 と磁製管 1 2 8 との間を通じて排出されるガスの組成、磁製管 1 2 9 と磁製管 1 3 0 との間を通じて排出されるガスの組成をガスクロマトグラフィーで分析した。

30

【 0 0 5 6 】

この結果を図 9 に示す。図 9 (a) はカソード電極 2 2 側のガスの割合を示し、図 9 (b) はアノード電極 2 1 側のガスの割合を示す。カソード電極 2 2 側では、 CO_2 の割合が 92 % ~ 94 % 程度であった。つまり、 CO_2 の割合が 6 % ~ 8 % 程度減少し、CO ガスの割合が 6 % ~ 8 % 程度増加していた。この傾向は印加電圧に依存しなかった。アノード電極 2 1 側での O_2 ガス割合は 2 % ~ 9 % であった。これらの結果は、 CO_2 が CO 及び O_2 に分解したことを示している。つまり、「 $CO_2 \rightarrow CO + 1/2 O_2$ 」で表される反応が生じたことを示している。また、 CO_2 の分解で生成した CO ガス及び O_2 ガスが完全に分離されたことも示している。電気化学反応器 2 0 を流れた電流は印加電圧に依らず検出限界値の 1 . 1 A を示したが、実際には印加電圧の増加と共に電流も増加している

40

【 0 0 5 7 】

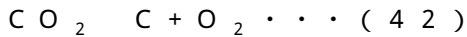
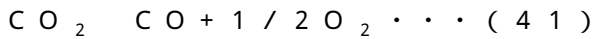
この分解実験を行った後には、カソード電極 2 2 の表面及びアノード電極 2 1 の表面の X 線回折分析を行った。この結果、カソード電極 2 2 には、YSZ、Ni 及び Pt の存在

50

が確認された。アノード電極 2 1 には、Y S Z、R u、R u O₂ 及び P t の存在が確認された。輸送された一部の O²⁻ イオンによって、R u が R u O₂ へ酸化されたことが分かる。また、カソード電極 2 2 の断面を電子線プローブマイクロアナライザーで測定したところ、平均で 1.16 質量% (表面近傍で 1.24 重量%、中央で 0.711 重量%、電解質膜との界面近傍で 1.55 重量%) の炭素の析出が確認された。

【0058】

ここで、C O₂ のカソード電極 2 2 での反応について考察する。カソード電極 2 2 で生じると考えられる反応として (41) 式と (42) 式の反応が挙げられる。



10

【0059】

これら各式の反応割合をそれぞれ s、t とすると、未反応の C O₂ の割合は「1 - s - t」、生成した C O の割合は「s」、生成した O₂ の割合は「s/2 + t」と表せる。また、(43) 式と (44) 式の定義をすると、(45) 式と (46) 式が得られる。

$$[\text{C O}] / ([\text{C O}_2] + [\text{C O}]) = s / (1 - t) = A \cdots (43)$$

$$[\text{O}_2] / ([\text{A r}] + [\text{O}_2]) = s / 2 + t = B \cdots (44)$$

$$s = 2 A (B - 1) / (A - 2) \cdots (45)$$

$$t = (A - 2 B) / (A - 2) \cdots (46)$$

【0060】

これらの式に図 9 に示す結果から得られる値を代入すると、s の値は 6.5 ~ 7.3 % であり、1.0 - 8.0 V の印加電圧に無関係であった。t の値は 1.0 V でほぼ 0 % であり、2.0 - 8.0 V の範囲で約 3% に増加した。以上の実験結果より、C O の生成が 1.0 - 8.0 V の電圧範囲で支配的な反応である。一方で、炭素析出には 1.0 V より大きな電圧が必要である。

20

【0061】

(第 3 の実験)

第 3 の実験では、第 1 の実験で用いた電気化学システムと同様のものを作製した。そして、800 で、10 体積% C O - 90 体積% A r ガス及び C O₂ ガスを磁製管 1 2 8 の内側を通じて 50 ml / 分でカソード電極 2 2 に供給し、A r ガスを磁製管 1 3 0 の内側を通じて 20 ml / 分でアノード電極 2 1 に供給した。また、直流電源 1 3 1 によりアノード電極 2 1 とカソード電極 2 2 との間に 8.0 V の電圧を印加し、磁製管 1 2 7 と磁製管 1 2 8 との間を通じて排出されるガスの組成、磁製管 1 2 9 と磁製管 1 3 0 との間を通じて排出されるガスの組成をガスクロマトグラフィーで分析した。なお、混合ガス中の C O ガスの割合を 25 体積%、50 体積%、75 体積% の順に変化させた。

30

【0062】

この結果を図 10 に示す。図 10 (a) はカソード電極 2 2 側のガスの割合を示し、図 10 (b) はアノード電極 2 1 側のガスの割合を示す。アノード電極 2 1 側では、2% ~ 10% の O₂ ガスが検出された。C O ガスの割合を 25 体積%、75 体積% とした場合にカソード電極 2 2 側の出口ガスの組成が供給ガスの組成に近かった。一方、C O ガスの割合を 50% とした場合には、カソード電極 2 2 側の出口ガスの C O ガスの濃度が増加し、C O₂ ガスの濃度が減少した。電気化学反応器 2 0 を流れた電流は印加電圧に依らず検出限界値の 1.1 A を示したが、実際には印加電圧の増加と共に電流も増加していると考えられる。

40

【0063】

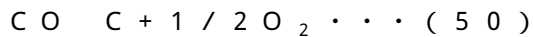
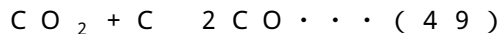
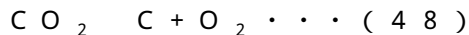
この分解実験を行った後には、カソード電極 2 2 の表面及びアノード電極 2 1 の表面の X 線回折分析を行った。カソード電極 2 2 には、Y S Z、N i 及び P t の存在が確認された。アノード電極 2 1 には、Y S Z、R u O₂ 及び P t の存在が確認された。輸送された一部の O²⁻ イオンによって、R u が R u O₂ へ酸化されたことが分かる。また、カソード電極 2 2 の断面を電子線プローブマイクロアナライザーで測定したところ、平均で 0.185 質量% (表面で 0.131 重量%、中央で 0.234 重量%、電解質膜との界面近

50

傍で0.190重量%)の炭素の析出が確認された。

【0064】

ここで、CO及びCO₂のカソード電極22での反応について考察する。カソード電極22で生じると考えられる反応として(47)式～(50)式の反応が挙げられる。



【0065】

これら各式の反応割合をそれぞれs、t、u、vとし、供給したCOの組成をA、供給したCO₂の組成をBとすると、CO、CO₂、O₂の出口ガス割合は(51)、(52)、(53)式でそれぞれ表せる。

$$f(\text{CO}) = B(1 - s - t - u) / (A(1 - v) + B(1 - t - u)) \cdots (51)$$

$$f(\text{CO}_2) = (A(1 - v) + B(s + 2u)) / (A(1 - v) + B(1 - t - u)) \cdots (52)$$

$$f(\text{O}_2) = B(s/2 + t) + Av/2 \cdots (53)$$

【0066】

ここで、測定された炭素析出量が小さいことから、 $u = Av/B$ を仮定した。また、前述のCO₂分解実験に基づき、 $s \sim 0.07$ 、 $t \sim 0.03$ を用いる。図11は(a)COの分解率(v)及び(b)カソード側の出口ガス割合の計算値を示す。(51)と(52)式による計算値は実験結果を説明する。75%CO₂混合ガスを供給したとき、v値は0%であった。CO₂に富む混合ガスでは、CO₂の分解がCOの分解に比べて優勢であることを示している((47)と(48)式)。計算されたCO₂含有量は測定値より約7%低かった。50%CO-50%CO₂混合ガスでは、v値は0.06-0.18に増加した。これはCOの分解が促進されたことを示している((50)式)。生成した炭素は再びCO₂により酸化され、COを生成する((49)式)。結果として、COの出口ガス割合は増加する。計算結果は上記のCOとCO₂ガスの分解機構を反映し、測定されたCOとCO₂の出口ガス割合を説明する。75%CO-25%CO₂混合ガスでは、v値は0.15となり、ほぼ一定であった。COとCO₂の出口ガス割合はそれぞれ89%と11%と計算された。しかしながら、測定されたCOの出口ガス割合(~77%)は計算値よりも小さかった。この結果は、COに富む混合ガスではCO₂の分解((47)と(48)式)が抑制されることを示す。混合されたCO₂ガスの一部は(49)式の析出した炭素との反応に消費される。以上の反応機構のために、CO₂の出口ガス割合は計算値より増加する。

【0067】

図12は(49)式の反応に対する標準ギブス自由エネルギーの値を示している。標準ギブス自由エネルギーが実験温度(800)において負であり、このことは、(49)式の反応が熱力学的にも進行することを裏付けている。

【0068】

図13は析出したCと実験に使用したガス量との関係を示すグラフである。電子線プローブアナライザーの分析結果で確認された析出炭素量を、実験で使用したCO又はCO₂全ガス量で除すると供給ガス1mlに対する炭素析出量が導出できる。図13に示す結果から、CO分解の炭素析出量はCO₂分解の炭素析出量と比べて21.6倍高いといえる。また、CO及びCO₂混合ガス分解の炭素析出量はCO₂単体のときとほぼ同程度の量である。これは、COから析出したCがCO₂と反応し、COへ変化するためである。

【0069】

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

10

20

30

40

50

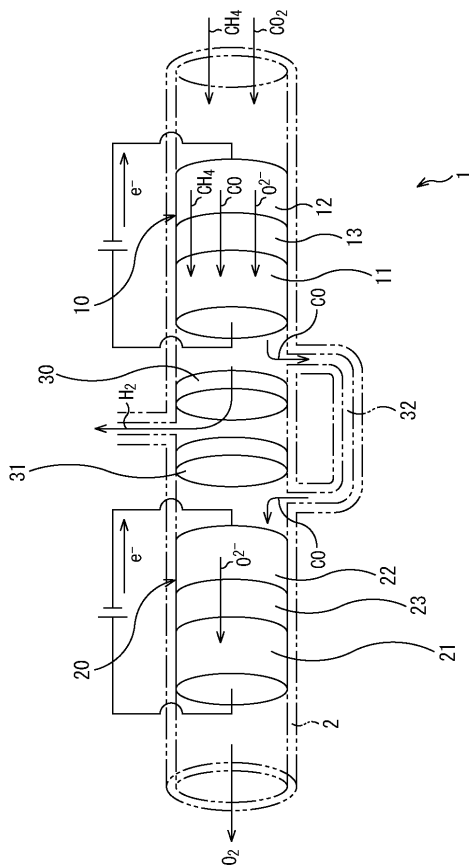
な形で実施することができる。

【産業上の利用可能性】

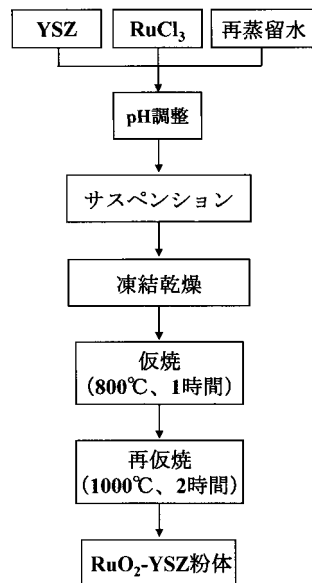
【0070】

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。

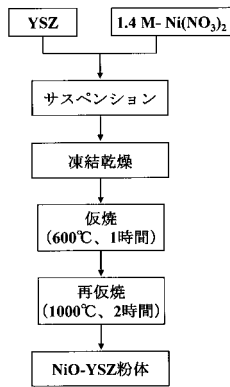
【図1】



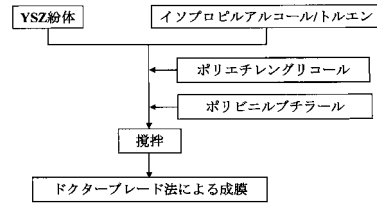
【図2】



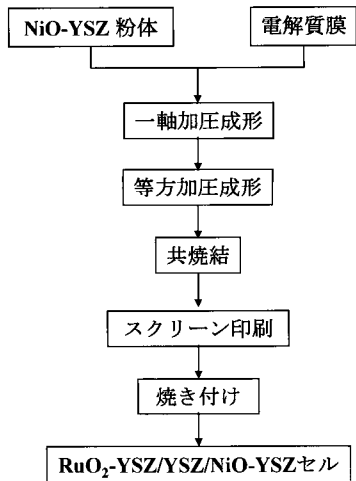
【 図 3 】



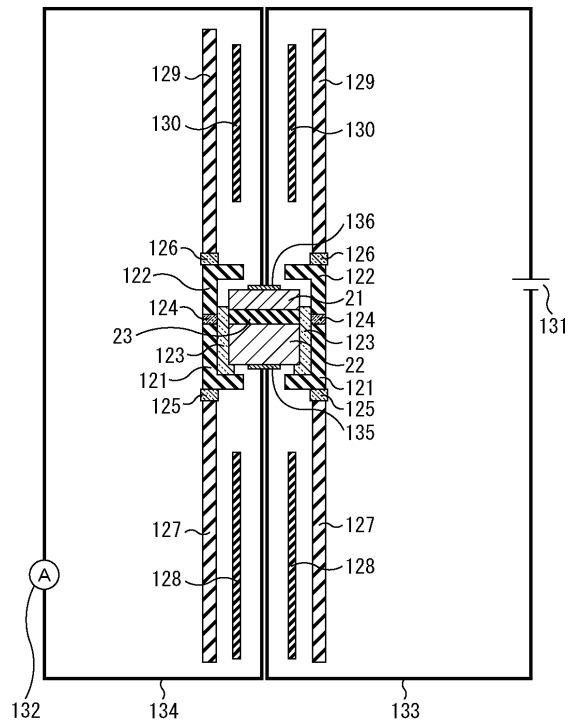
【 図 4 】



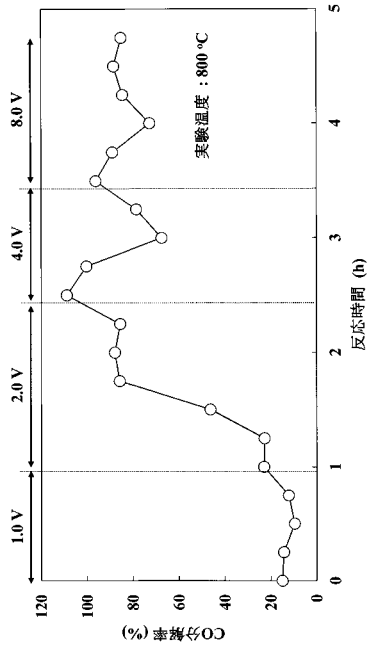
【 図 5 】



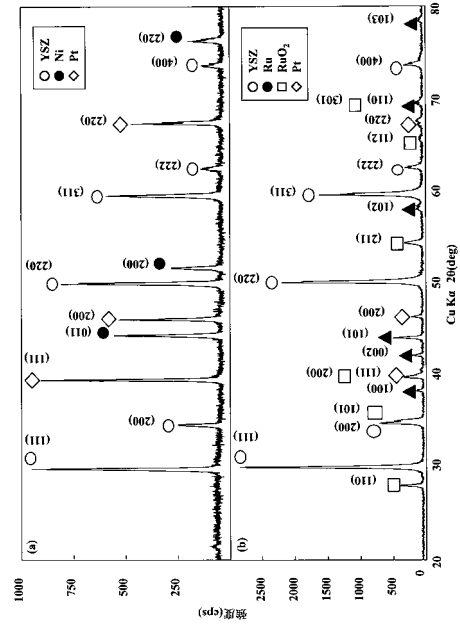
【 図 6 】



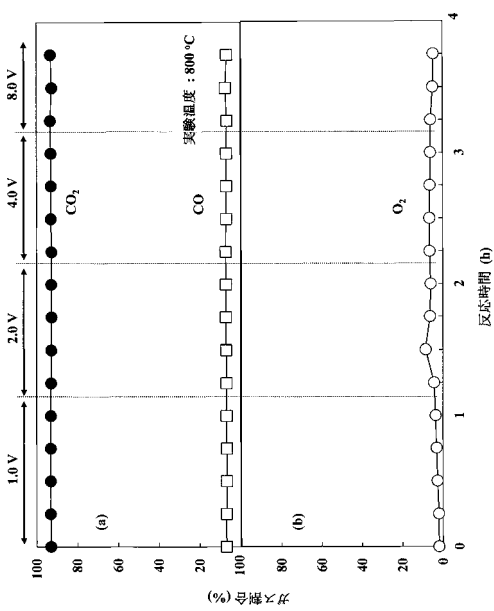
【 図 7 】



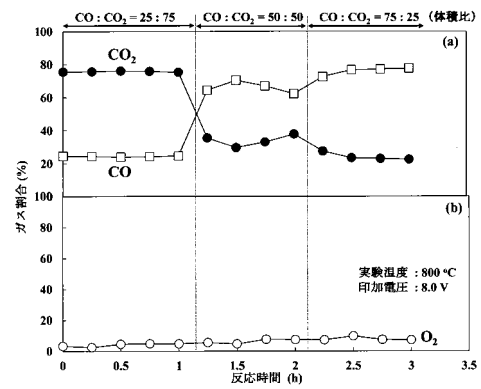
【 図 8 】



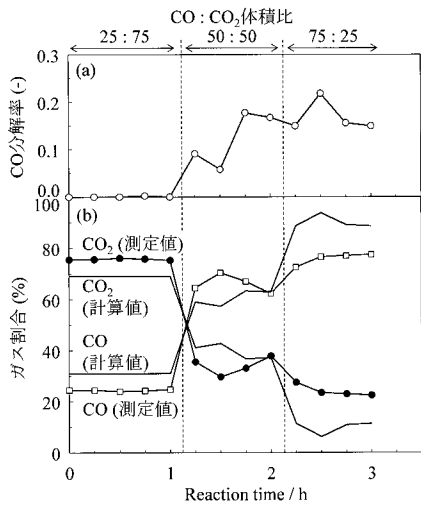
【 図 9 】



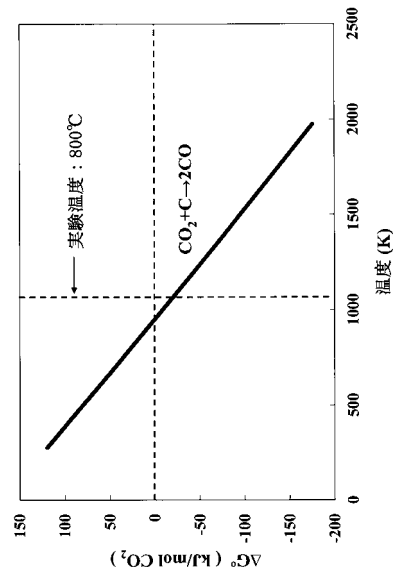
【 図 10 】



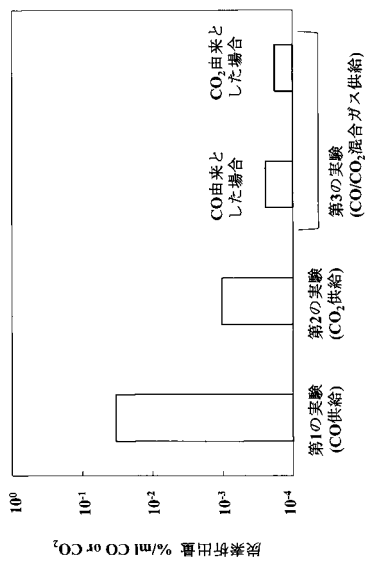
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/055968
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B11/04(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, C25B1/02(2006.01)i, C25B3/02(2006.01)i, C25B9/18(2006.01)i, C25B13/04(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) C25B11/04, B01D53/22, B01D71/02, B01J19/08, C25B1/02, C25B3/02, C25B9/18, C25B13/04 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 Y	JP 2013-173980 A (Kagoshima University), 05 September 2013 (05.09.2013), paragraphs [0012] to [0053]; fig. 1 to 22 (Family: none)	1 2, 3
Y	WO 2013/180081 A1 (Kagoshima University), 05 December 2013 (05.12.2013), paragraphs [0016] to [0056]; fig. 1 & CN 104350180 A & KR 10-2015-0013214 A	2, 3
Y	JP 2011-36149 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraph [0072] (Family: none)	3
<input checked="" 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 26 May 2015 (26.05.15)		Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-261917 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraph [0045] (Family: none)	3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 5 9 6 8	
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, B01D53/22(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, C25B1/02(2006.01)i, C25B3/02(2006.01)i, C25B9/18(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, B01D53/22, B01D71/02, B01J19/08, C25B1/02, C25B3/02, C25B9/18, 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	
X Y	JP 2013-173980 A (国立大学法人 鹿児島大学) 2013.09.05, [0012]-[0053], 図 1-22 (ファミリーなし)	1 2, 3	
Y	WO 2013/180081 A1 (国立大学法人 鹿児島大学) 2013.12.05, [0016]-[0056], 図 1 & CN 104350180 A & KR 10-2015-0013214 A	2, 3	
Y	JP 2011-36149 A (ダイセル化学工業株式会社) 2011.02.24, [0072] (ファミリーなし)	3	
<input checked="" 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 26.05.2015		国際調査報告の発送日 02.06.2015	
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) 川崎 良平	4 E 4 6 6 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 5 9 6 8
C (続き) . 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
Y	JP 2007-261917 A (中国電力株式会社) 2007. 10. 11, [0045] (ファミリーなし)	3

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 9/18 (2006.01)	C 2 5 B 9/18	
C 2 5 B 1/02 (2006.01)	C 2 5 B 1/02	
B 0 1 D 53/22 (2006.01)	B 0 1 D 53/22	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, 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

(72) 発明者 鮫島 宗一郎

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA41 JA29Z MA03 MC03 MC09 MC54 MC55 MC77 MC81
 PA03 PB66 PB67 PC80
 4K011 AA30 AA48 BA01 DA11
 4K021 AA01 AB25 BA01 BA08 BB03 BC05 CA12 DB04 DB18 DB19
 DB20 DB36 DB53 DC01 DC13 DC15

(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。