

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月8日 (08.12.2005)

PCT

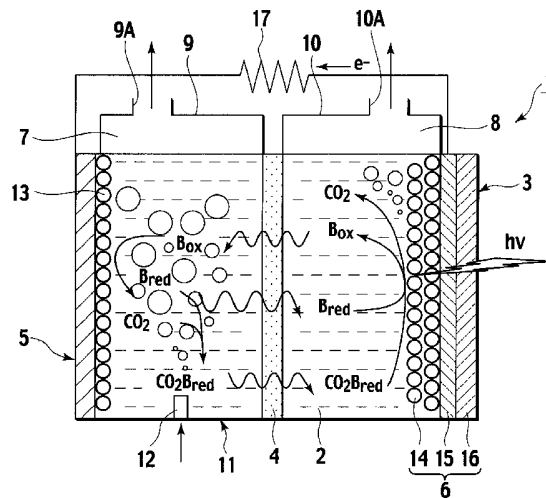
(10) 国際公開番号
WO 2005/117137 A1

- (51) 国際特許分類7: H01L 31/04, H01M 14/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008767
- (22) 国際出願日: 2005年5月13日 (13.05.2005)
- (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2004-162195 2004年5月31日 (31.05.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kana-gawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩崎 靖和 (IWASAKI, Yasukazu).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 光電気化学電池



(57) Abstract: A photoelectrochemical cell (1) comprising an electrolyte container (3) containing an ionic liquid (2) and a diaphragm (4) partitioning the interior of the electrolyte container (3) into a CO₂ capturing chamber (7) and a CO₂ releasing chamber (8). The sidewalls opposing to each other with the diaphragm (4) therebetween serve, respectively, as a carbon electrode (5) and a photoelectrode (6). An oxidation-reduction mediator (B) is a mediation chemical species such that an oxidant B_{ox} and a reductant B_{red} exhibit different bonding force to carbon dioxide and the one exhibiting the higher bonding force carries carbon dioxide to one of the pair of electrodes (5, 6). An upper wall part (10) is formed at an upper part of the CO₂ releasing chamber (8) and a CO₂ take-out port (10A) is formed in the upper wall part (10). Separation/condensation of carbon dioxide is carried out while converting light energy of sunlight into electric power by utilizing oxidation and reduction of the oxidation-reduction mediator.

(57) 要約: 光電気化学電池1は、イオン性液体2を入れた電解液容器3と、この電解液容器3内を、CO₂捕獲室7とCO₂放出室8とに二分する隔膜4とを有し、隔膜4を隔てて対向する側壁の一方をカーボン電極5、他方を光電極6とした。酸化還元メディエータBは、酸化体B_{ox}と還元体B_{red}とで二酸化炭素に対する結合力が異なり、結合力の大きい方が、一対の電極5、6の一方に対して二酸化炭素を搬送する媒介化学種である。CO₂放出室10の上部には上壁部

[続葉有]

WO 2005/117137 A1



SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(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, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光電気化学電池

技術分野

[0001] 本発明は光電気化学電池に関し、さらに詳しくは、二酸化炭素を分離・濃縮する機能を備えた光電気化学電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化対策として、二酸化炭素の固定化・隔離の研究や、二酸化炭素を化学原料として利用する研究が精力的に進められている。いずれの研究の場合においても、火力発電所などで代表される固定排出源からの排ガス中から、あるいは大気中から、二酸化炭素を分離濃縮して回収する必要がある。

[0003] 二酸化炭素を分離濃縮する技術としては、古くより知られている膜分離、吸着分離、吸収分離を基礎として研究開発が進められてきた。

[0004] 膜分離法は、設備や操作が簡単で、クリーンなプロセスであり環境負荷が小さいという特徴がある。この膜分離法では、理論的には分離のためのエネルギーを小さくできる可能性があるものの、二酸化炭素の分離に関しては、分離係数や透過速度あるいは使用温度においてスペック上で満足できる分離膜が見出せていない。このように膜分離法は、分離膜そのものの基礎研究を行っているのが現状である。

[0005] 吸着分離法は、乾式でクリーンなプロセスであり、高濃度のガスを対象とする場合には、分離エネルギーが小さくなるという特徴がある。この吸着分離法では、吸着剤からガスを脱着させるさせるために、圧力差を利用するPSA (Pressure Swing Adsorption) 法、温度差を利用するTSA (Thermal Swing Adsorption) 法、あるいは両者を利用するPTSA法があるが、時間サイクルを短くできるPSA法が一般的である。鉄鋼排ガスのような二酸化炭素が高濃度の排ガスからの二酸化炭素の回収であれば、ドライアイス製造として商業ベースで実用化されている。しかしながら、火力発電所のような、高々13%程度の二酸化炭素の排ガスに適用することは、分離エネルギーが大きすぎて困難である。

[0006] 吸収分離法は、吸着と異なり化学的に二酸化炭素を吸収する吸収剤を用いる方法

である。また、この吸収分離法は、吸収剤の単位重量当たりの二酸化炭素の回収量が大きいことに特徴がある。しかしながら、吸収剤に吸収された二酸化炭素を吸収剤から放出させるために多大なエネルギーを必要とするという問題がある。この吸収分離法においても、新しい吸収剤の基礎研究が行われているのが現状である。

[0007] このように分離濃縮の従来の技術である、膜分離、吸着分離、吸収分離をベースにした二酸化炭素の分離濃縮技術は、低濃度の二酸化炭素の分離濃縮に対して適用できる技術レベルとはなっていない。

[0008] 一方、新しい分離濃縮技術として、電気化学的な手法による二酸化炭素の分離濃縮方法が研究されるようになってきている。

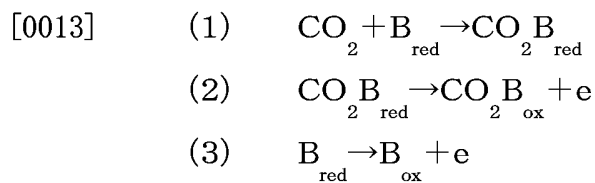
[0009] 例えば、排気ガスからの二酸化炭素を電気化学的に濃縮する熔融炭酸塩型燃料電池を用いた技術が知られている (KASAI, H., "CO₂ electrochemical separation by molten carbonate technology, Prepr Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem., Vol.47, No.1, pp.69-70 (2002)、および、竹信秀則、“熔融炭酸塩形燃料電池を用いた石炭火力発電所排ガスからのCO₂回収システムに関する研究”、中国電力株式会社技研時報, No.98, pp.55-65(2002)を参照)。この技術は、上述のPSA法に比べれば、エネルギー効率がよいことが期待できるものの、エネルギーを消費する点では同じである。また、二酸化炭素だけではなく酸素も同時に分離濃縮され、濃縮気体は酸素と二酸化炭素の混合気体となってしまう、二酸化炭素の還元等で代表される二酸化炭素の固定プロセスを行うには、濃縮混合気体からの二酸化炭素の分離を行わなければならない、さらに分離のエネルギーを必要とする。さらには、熔融炭酸塩からの二酸化炭素の蒸気圧が高く、二酸化炭素濃度が低いガスから二酸化炭素を分離濃縮することができないという問題もある。

[0010] 二酸化炭素の分離濃縮技術のこのような研究開発の状況下において、EMC(電気化学的変調錯化;Electrochemically Modulated Complexation)という全く新しい電気化学的分離濃縮方法が提案された(Scovazzo, P., Koval, C., Noble, R., “Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen,” J. Electrochem. Soc., vol.150, no.5, pp.D91-D98, 2003参照)。

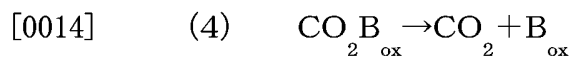
[0011] 図15に概略的に示される電気化学電池200において、まず、この二酸化炭素の電

気化学的分離濃縮方法は、イオン性液体202を入れて隔膜204で二分されてCO₂捕獲室207とCO₂放出室208とが形成された容器203において、それぞれCO₂捕獲室207とCO₂放出室208とに対して電極205、206を配置し、CO₂捕獲室207のイオン性液体202中に二酸化炭素を含む排ガス211を導入するようになっている。CO₂捕獲室207の上壁部には排出口209が形成され、かつ、CO₂放出室208の上壁部にはCO₂取り出し口210が形成される。

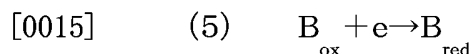
[0012] そして、CO₂捕獲室207内の電極205と、CO₂放出室208内の電極206とに対して外部電源220を接続して電圧を印加して、イオン性液体201、202中の酸化還元メディエータBの還元体B_{red}と酸化体B_{ox}とを酸化還元するようになっている。ここで、酸化還元メディエータBの還元体B_{red}は、下記の式(1)のようにCO₂捕獲室207でCO₂と結合して、CO₂をCO₂放出室208内の電極206に搬送する。そして、CO₂と結合した酸化還元メディエータBの還元体B_{red}は、下記の式(2)のように酸化されることによりCO₂を放出する。同時に、CO₂と結合していない酸化還元メディエータも下記の式(3)のように酸化されて酸化体B_{ox}となる。



式(2)のように酸化された酸化還元メディエータBは、CO₂を放出する。放出されたCO₂は、下記の式(4)のように、排ガスから分離濃縮されたCO₂として取り出される。



また、酸化還元メディエータBの酸化体B_{ox}は、隔膜204を透過してCO₂捕獲室207に戻って、下記の式(5)のように再度還元されてCO₂の捕獲に供されるようになっている。



この方法では、二酸化炭素が電気化学的にCO₂放出室208へ向けてポンピングされて分離濃縮が達成されるようになっている。また、この方法では、純粋な二酸化炭素として分離濃縮することができ、しかも低濃度の二酸化炭素を含むガスからの分離濃縮も可能であるため、従来の分離濃縮手法はもちろん、熔融炭酸塩型燃料電池を

用いた二酸化炭素の分離濃縮に対しても有利となっている。

[0016] なお、湿式太陽電池(色素増感太陽電池)は、公知技術であり、所謂グレッツェルセルについて知られている(日本特許第2664194号公報(第1頁、第1図)参照)。

発明の開示

[0017] しかしながら、上述のように酸化還元メディエータを用いた二酸化炭素の分離濃縮技術では、多大なエネルギーではないものの、やはり分離エネルギーを必要とする観点ではそれ以前の技術と同じである。また、電解液(イオン性液体)中の二酸化炭素濃度が低いために、二酸化炭素と結合した酸化還元メディエータよりも二酸化炭素と結合していない酸化還元メディエータの濃度の方が高くなり、二酸化炭素の分離濃縮に寄与しない上記式(3)を経由する酸化還元サイクルの方が、二酸化炭素の分離濃縮を行う上記式(2)を経由する酸化還元サイクルよりも多く回ってしまう。このため、二酸化炭素の分離濃縮に寄与しない電流分は、電気化学セルならびに電源系を含めたIRドロップとして消費してしまうため、供給した電力の電流効率が下がってしまうという問題があった。特に、分離濃縮の対象となる二酸化炭素を含むガスの二酸化炭素濃度が低いほど、電流効率が低くなる。

[0018] このように二酸化炭素の電気化学的な分離濃縮を行う場合、外部電源の電力として、火力発電所のように、化石燃料を用いて得られた電力を用いることは、二酸化炭素を分離濃縮するために必要な電力を得る上で二酸化炭素を排出してしまうために、望ましくなく、リニューアブルエネルギー源で発電した電力を用いることが望ましい。しかしながら、例えば太陽電池で発電した電力を用いるにしても、ある発電コストで得られた電力を消費し、しかも蓄積した電力を二酸化炭素の分離濃縮以外の無駄な酸化還元サイクルにも消費してしまうために、コスト高になってしまうという問題があった。

[0019] 本発明は、従来技術に対して電力消費を抑制し、ないしは電力を創出しながら二酸化炭素の分離濃縮が行える機構を提供することを目的としている。

[0020] 本発明の特徴は、酸化還元メディエータを含む電解液中に互いに離間する少なくとも一対の電極を配置し、前記電極のうち少なくとも一方の電極が、光照射されて励起電子を生成する光触媒を備えた光電極であり、この光電極によって電解液中の酸

化還元メディエータの酸化もしくは還元を行って光エネルギーを電力に変換する光電気化学電池であって、酸化還元メディエータが、酸化体と還元体とで二酸化炭素に対する結合力が異なり、結合力の大きい方が、一对の電極のいずれか一方に二酸化炭素を搬送する媒介化学種であることを要旨としている。

[0021] なお、電解液の溶媒は、非水溶媒もしくはイオン性液体であることが好ましい。

[0022] 本発明によれば、光エネルギーを用いて、光電気化学的に二酸化炭素を媒介化学種で所定の電極側へ二酸化炭素をポンピングするため、電力消費を抑制し、ないしは、電力を創出しながら二酸化炭素の分離濃縮ができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の第1の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図2]図2は、本発明の第2の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図3]図3は、本発明の第2の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す水平断面説明図である。

[図4]図4は、本発明の第2の実施の形態に係る光電気化学電池の変形例を示す水直断面説明図である。

[図5]図5は、本発明の第3の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図6]図6は、本発明の第3の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す水平断面説明図である。

[図7]図7は、本発明の第4の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図8]図8は、本発明の第5の実施の形態に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図9]図9は、本発明に係る光電気化学電池の他の実施の形態を示す説明図である。

[図10]図10は、本発明の第1の実施の形態に係る光電気化学電池におけるエネル

ギダイアグラムと電子の流れを示す説明図である。

[図11]図11は、本発明の第5の実施の形態に係る光電気化学電池におけるエネルギーダイアグラムと電子の流れを示す説明図である。

[図12]図12は、光電気化学電池に外部電源(太陽電池)を直列に接続した場合のエネルギーダイアグラムと電子流れを示す説明図である。

[図13]図13は、光触媒が色素増感された本発明の別実施例に係る光電気化学電池の概略構成を模式的に示す断面説明図である。

[図14]図14は、上記光触媒として使用される種々の物質のバンド構造を示すグラフである。

[図15]図15は、従来における二酸化炭素の電気化学的分離濃縮方法の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明の各実施の形態に係る光電気化学電池の詳細を図面を用いて説明する。但し、図面は模式的なものであり、各材料層の厚さやその比率などは現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。また、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0025] (第1の実施の形態)

本発明の第1の実施の形態に係る光電気化学電池について、図1を用いて説明する。図1に示すように、本実施の形態に係る光電気化学電池1は、電解液としてのイオン性液体2を入れた電解液容器3と、電解液容器3内を左右に二分する隔膜4とを有している。

[0026] 電解液容器3における隔膜4を隔てて対向する側壁は、一方がカーボン電極5であり、他方が光電極6となっている。

[0027] また、電解液容器3は、隔膜4を介して、CO₂捕獲室7とCO₂放出室8とに分割されている。そして、CO₂捕獲室7の上部には上壁部9が形成され、この上壁部9に排出口9Aが形成されている。また、CO₂放出室8の上部には上壁部10が形成され、この上壁部10にCO₂取り出し口10Aが形成されている。また、CO₂捕獲室7の底壁部11

には、排ガス導入部12が形成されている。

[0028] なお、上記したカーボン電極5は、電解液容器3の一部をなすものであり、内側面に、白金(Pt)などの触媒材料から成る電極触媒層13が形成されている。

[0029] また、光電極6は、内側より順次、太陽光で代表される光によって励起電子ならびにホールを生成する光触媒材料から成る光触媒層14と、光触媒層14で生成した励起電子を集める集電体層15と、電解液容器3の側壁を構成する透明なガラス板16と、から構成されている。

[0030] 隔膜4は、CO₂捕獲室7内のイオン性液体2にバブリングされている排ガスと、CO₂放出室8の分離濃縮されたCO₂とが混合しないように設けられたもので、溶媒のイオン伝導が達成できるよう多孔質のガラスあるいはセラミックなどで形成されている。

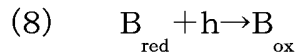
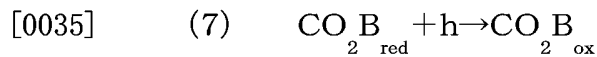
[0031] なお、本実施の形態では、光電気化学電池1によって発電された電力を使用する外部負荷17が接続されている。この外部負荷17としては、DC/DCのような電力変換器、電力コントローラ、排ガスをCO₂捕獲室7へ通気するためのポンプ、ブローア、分離濃縮された二酸化炭素の電解還元を行う電気化学セルや、これらの組み合わせであってもよい。

[0032] 次に、本実施の形態に係る光電気化学電池1の動作原理を説明する。

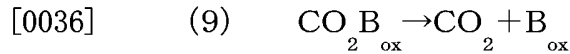
[0033] (A)まず、太陽光により代表される光をガラス板16に入射させると光のエネルギーにより、光触媒層14を構成する光触媒の表面近傍の価電子帯の電子が伝導帯に光励起され、下記の式(6)で示すように、光触媒の表面近傍に電子e⁻正孔h⁺の対が生成される。

[0034] (6) $h\nu \rightarrow e + h$

(B)そして、生成された電子e⁻正孔h⁺の対が、光触媒表面近傍に電解液(イオン性液体2)との接触によって形成されているバンドベンディングにより電荷分離され、伝導帯の電子は表面近傍からバルクへと輸送され、集電体層15を通過して、カーボン電極5に移動する。また、正孔h⁺は光触媒表面に輸送され、下記の式(7)および(8)に示すように、二酸化炭素と結合している酸化還元メディエータの還元体ならびに二酸化炭素と結合していない酸化還元メディエータの還元体を酸化して酸化体にする。

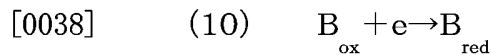


(C)そして、酸化体となった、二酸化炭素と結合している酸化還元メディエータBからは、下記の式(9)に示すように、二酸化炭素が放出される。

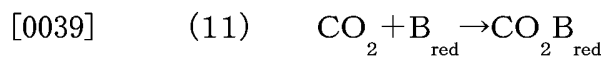


(D)二酸化炭素の酸化還元メディエータBの酸化体は、イオン性液体2中を拡散してカーボン電極5へと移動する。

[0037] (E)二酸化炭素の酸化還元メディエータBの酸化体は、カーボン電極5から電子を受け取って還元され、下記の式(10)に示すように、還元体となる。



(F)そして、下記の式(11)に示すように、イオン性液体2中に取り込まれた二酸化炭素と二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータBの還元体とが結合する。



(G)二酸化炭素と結合した酸化還元メディエータBの還元体ならびに二酸化炭素と結合していない酸化還元メディエータの還元体が、イオン性液体中を拡散して光電極6へと移動する。

[0040] 二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータBが、上述の酸化還元サイクルを回ることにより、CO₂捕獲室7からCO₂放出室8へと、光電気化学的に二酸化炭素がポンピングされることにより、二酸化炭素の分離濃縮が達成される。

[0041] このとき、イオン性液体2中の二酸化炭素濃度が低いために、二酸化炭素と結合した酸化還元メディエータよりも二酸化炭素と結合していない酸化還元メディエータの濃度の方が高くなっている。したがって、二酸化炭素の分離濃縮に寄与しない上記の式(8)を経由する酸化還元サイクルの方が、二酸化炭素の分離濃縮を行う上記の式(7)を経由する酸化還元サイクルよりも多く回ってしまう点では、従来と同じである。

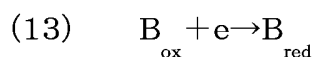
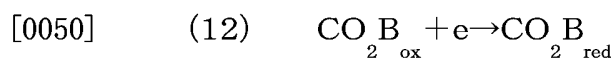
[0042] しかしながら、本実施の形態に係る光電気化学電池1では、二酸化炭素と結合して二酸化炭素の分離濃縮に寄与した酸化還元サイクルも、二酸化炭素と結合せずに回ってしまった酸化還元サイクルも、どちらも光電極6で吸収した光エネルギーを電気エネルギーとして外部に供給するように機能する。したがって、電力を消費するのでは

なく、逆に太陽光の光エネルギーを電力に変換しながら二酸化炭素の分離濃縮を行うという画期的な機能を発現する。

- [0043] なお、使用している光触媒のフェルミレベルと二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータの酸化還元電位の差が、開放端電圧(外部負荷なし時の起電力)となり、この開放端電圧から、二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータの酸化還元の電極反応の過電圧ならびにIRドロップを差し引いた値が、起電力となる。
- [0044] 図10は、本実施の形態に係る光電気化学電池1のエネルギーダイアグラムと電子の流れを示す説明図である。
- [0045] 従来のように、単に外部に太陽電池を設け、酸化還元サイクルが太陽電池で発電した電力を消費して二酸化炭素の分離濃縮を達成させる場合は、電力を消費せずに太陽光で発電しながら二酸化炭素を分離濃縮するという機能は発現できない。また、従来の場合において、組み合わせる太陽電池と二酸化炭素の電気化学的濃縮セルの容量によっては、電気化学的濃縮セルで消費する電力を引いた残りの余剰電力を外部に供給することは可能であるが、二酸化炭素の電気化学的濃縮セルで電力を消費してしまうという点では同じである。
- [0046] なお、本発明の酸化還元メディエータとしては例えば文献(Scovazzo, P., Koval, C., Noble, R., "Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen," J. Electrochem. Soc., vol.150, no.5, pp.D91-D98, 2003)に記載されている2, 6-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノリンが適用できる。
- [0047] 非水溶媒としては、炭酸プロピレン、室温溶融塩(イオン性液体)としては、ヘキサフルオロリン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、が適用できる。
- [0048] また、光触媒層14を構成する光触媒としては、酸化物半導体である例えば、二酸化チタン、酸化鉄、酸化ニオブウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、三酸化タングステン、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化ビスマス、二酸化ジルコニア、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、あるいは化合物半導体である例えば、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、ガリウム燐、ガリウム砒素、あるいは単元素半導体である例えば、シリコン、ゲルマニウム、などの半導体のうち、伝導帯と価電子帯のフラットバンドポテンシャルが、二酸化炭素の酸化還元メディエータの酸化還元電位を挟んでいる

材料から選択できる。これらの物質のバンド構造は図14のグラフに示されており、該グラフ中、左側の縦軸は“真空レベルからのポテンシャル”を表し、右側の縦軸は“NHE(標準水素電極電位)に対する電位”を表している。また、光触媒層14は、数nm～数百nmの粒子サイズの微粉体を密に敷き詰めた、膜厚がサブ μm ～100 μm の多孔質膜として形成することが好ましい。さらに、光触媒は、クロム、バナジウムあるいは窒素といった不純物元素を、イオン注入等の手法により、不純物ドーピングされ、バンドギャップが調整されたり、有機色素あるいは有機金属錯体色素により、色素増感されるなど、吸光特性が太陽光スペクトルにマッチングされていることが望ましい。また、光触媒で発生した励起電子を失活させることなく効果的に集電体層15に伝えるために、微粉体が適度に融着していることが望ましい。また、酸化還元メディエータの酸化還元反応の過電圧を下げるよう、RuO等の助触媒が付与されていてもよい。

[0049] 集電体層15は、必ずしも必要ではないが、光触媒で発生した励起電子を失活させることなく効果的に対極に伝えるために設けることが望ましい。さらに、集電体層15としては、フッ素ドープのITO膜(FTO膜)など、透明で導電性の高い材料が望ましい。また、集電体層15は、均一膜の他、多孔質体や導電性繊維の集合体などを用いることもできる。また、集電体層15の電解液(イオン性液体2)側の表面が、光触媒ないしは光触媒と同一の半導体材料で被覆されていることが、光電極6における上記式(7)ならびに式(8)式の逆反応、すなわち光によって励起された電子による下記の式(12)および(13)に示す反応を防止して、吸収した光の量子効率、発電効率ならびに二酸化炭素の分離濃縮効率の低下を防止する上で望ましい。



(第2の実施の形態)

次に、本発明の第2の実施の形態に係る光電気化学電池について図2～図4を用いて説明する。

[0051] 図2に示すように、本実施の形態に係る光電気化学電池20は、電解液容器21と、光電極22と、多孔質カーボン電極23と、を備えている。光電極22と多孔質カーボン電極23とは、電解液容器21の互いに対向する位置の側壁を兼ねている。また、本

実施の形態では、上述した第1の実施の形態の光電気化学電池1のような隔膜を有しない構成である。

- [0052] 多孔質カーボン電極23は、多孔質構造のカーボンで形成され、イオン性液体2が不透過で気体のみが透過できるように設定されている。本実施の形態では、排ガス中の二酸化炭素は、イオン性液体2中に排ガスを通気しバブリングするのではなく、排ガスに多孔質カーボン電極23の外側面を晒すことにより、多孔質カーボン電極23中を拡散させてイオン性液体中に取り込む構成となっている。特に、本実施の形態では、図3の水平断面図に示すように多孔質カーボン電極23は、排ガスとの接触面積を稼ぐために、ジグザグ状の凹凸形状に形成されている。
- [0053] なお、多孔質カーボン電極23の内側面には、白金 (Pt) などの触媒材料から成る電極触媒層23Aが形成されている。
- [0054] また、光電極22は、内側より順次、光によって励起電子ならびにホールを生成する光触媒材料から成る光触媒層24と、光触媒層24で生成した励起電子を集める集電体層25と、電解液容器21の側壁を構成する透明なガラス板26と、から構成されている。
- [0055] さらに、電解液容器21の上壁部27には、光電極22側に取り出し口27Aが形成されている。
- [0056] なお、多孔質カーボン電極23の外側面は、排ガスの排気ダクト内に露呈するように設けてもよいし、大気からの二酸化炭素の回収であれば、通風するように設置すればよい。
- [0057] また、本実施の形態においても、外部負荷17が光電極22側と多孔質カーボン電極23側との間に接続されている。
- [0058] このような構成とすることにより、本実施の形態に係る光電気化学電池20の構造が簡単となり、コストが低減されると共に、筐体が薄くなり設置の自由度が高くなる。さらには、通気するための補機ならびに補機電力が不要になる、という効果が得られる。
- [0059] なお、本実施の形態では、図3に示すように、多孔質カーボン電極23側の構造をジグザグ状とし、図4の垂直断面図に示すように縦にはジグザグ状にならないようにすることで、発生した気泡を抜け易くすることができる。また、水平断面図の場合も垂直断

面図の場合もジグザグが図3のようになるような多数のコーン状の電極で構成されてもよい。また、第1の実施の形態の図1と同様に光電極22と多孔質カーボン電極23とが互いに平行な平板構造であっても勿論よい。

[0060] (第3の実施の形態)

次に、本発明の第3の実施の形態に係る光電気化学電池について、図5および図6を用いて説明する。本実施の形態に係る光電気化学電池30は、上記した第2の実施の形態に係る光電気化学電池20において多孔質カーボン電極を筒状化した構成であり、筒状の多孔質カーボン電極の筒孔内に排ガスを通すようにしたものである。

[0061] 図5および図6に示すように、本実施の形態に係る光電気化学電池30は、電解液容器31と、この電解液容器31の側壁の一部を構成する光電極32と、電解液容器31内に上下方向に貫通するように円筒状の多孔質カーボン電極33と、を備えている。多孔質カーボン電極33は、光電極32から離れた位置に配置されている。また、本実施の形態においては、上述した第1の実施の形態の光電気化学電池1のような隔膜を有しない構成である。

[0062] 多孔質カーボン電極33は、多孔質構造のカーボンで円筒状に形成され、イオン性液体2が不透過で気体のみが透過できるように設定されている。本実施の形態では、排ガス中の二酸化炭素は、イオン性液体2中に排ガスを通気しバブリングするのではなく、排ガスを多孔質カーボン電極33の筒孔である排ガス流路34に通すことにより、多孔質カーボン電極33中を拡散させてイオン性液体2中に取り込む構成となっている。

[0063] なお、円筒状の多孔質カーボン電極23の外側面(イオン性液体2に接触する面)には、白金(Pt)などの触媒材料から成る電極触媒層33Aが形成されている。

[0064] また、光電極32は、内側より順次、光によって励起電子ならびにホールを生成する光触媒材料から成る光触媒層35と、光触媒層35で生成した励起電子を集める集電体層36と、電解液容器31の側壁を構成する透明なガラス板37と、から構成されている。

[0065] さらに、電解液容器31の上壁部38には、光電極32側に取り出し口38Aが形成されている。

- [0066] なお、多孔質カーボン電極33の排ガス流路34は、排ガスを排出する設備に連通させればよく、大気からの二酸化炭素の回収であれば、通風するように設置すればよい。
- [0067] また、本実施の形態においても、外部負荷17が光電極32側と多孔質カーボン電極33側との間に接続されている。
- [0068] 本実施の形態においても、排ガスをバブリングさせる構成ではないため、排ガスを通気する通気抵抗を低減させることができ、二酸化炭素を含むガスと多孔質カーボン電極33との接触面積が増大し、二酸化炭素の拡散による吸収の効率が向上する。
- [0069] さらに、本実施の形態では、多孔質カーボン電極33を円筒状の形状としたが、周壁を凹凸形状の筒状とすることにより、排ガスとの接触面積を増大する構成としても勿論よい。
- [0070] (第4の実施の形態)
- 次に、本発明の第4の実施の形態に係る光電気化学電池について、図7を用いて説明する。本実施の形態は、上述した第1の実施の形態に係る光電気化学電池1をCO₂捕獲室7とCO₂放出室8とに分断した構成であり、隔膜4を用いずにCO₂捕獲室7内のイオン性液体2をポンプでCO₂放出室8内に搬送駆動するようにした構成である。
- [0071] 図7に示すように、本実施の形態に係る光電気化学電池40は、第1電解液容器41と、第2電解液容器42とを備えてなる。そして、これら第1電解液容器41と第2電解液容器42には、ポンプ43でイオン性液体2を第1電解液容器41から第2電解液容器42へ搬送する搬送パイプ44が接続されている。また、第1電解液容器41と第2電解液容器42の上部には、第2電解液容器42にイオン性液体2が搬送されてオーバーフローするイオン性液体2を第1電解液容器41へ戻すオーバーフローパイプ45が渡されている。
- [0072] 搬送パイプ44の第1電解液容器41内に配置される端部には、排ガスの気泡が通過することを防止するフィルタ46が設けられている。また、オーバーフローパイプ45の第2電解液容器42内に配置される端部には、分離濃縮された二酸化炭素が通過することを防止するフィルタ47が設けられている。

- [0073] 第1電解液容器41の周壁の一部もしくは全域には、カーボン電極48が形成され、カーボン電極48の内側面には、電極触媒層49が形成されている。そして、第1電解液容器41の上壁部50には、排出口50Aが形成されている。
- [0074] 第2電解液容器42の周壁の一部もしくは全域は、光電極51が形成されている。この光電極51は、内側より光触媒層52、集電体層53、ガラス板54が積層された構造である。なお、このガラス板54は、第2電解液容器42の一部を構成している。また、第2電解液容器42の上壁部55には、光電極51のほぼ上方に取り出し口55Aが形成されている。
- [0075] 本実施の形態に係る光電気化学電池40における他の構成は、上述した第1の実施の形態の光電気化学電池1の構成と同様である。
- [0076] なお、本実施の形態においては、外部負荷17に電力を供給しているが、ポンプ43に電力を供給する構成としてもよい。
- [0077] 本実施の形態に係る光電気化学電池40においても、上述の第1の実施の形態に係る光電気化学電池1と同様の作用効果を奏することができる。特に、第1電解液容器41や第2電解液容器42の周壁内面に電極(カーボン電極48や光電極51)を形成することができるため、バブリングされた二酸化炭素が酸化還元メディエータに捕捉・分離され易くすることができる。
- [0078] (第5の実施の形態)
- 次に、本発明の第5の実施の形態に係る光電気化学電池60について、図8を用いて説明する。本実施の形態に係る光電気化学電池60は、上記した第1の実施の形態に係る光電気化学電池1におけるカーボン電極5を、光電極に置き換えた構成である。
- [0079] 図8に示すように、本実施の形態に係る光電気化学電池60は、電解液容器61を隔膜62を介して、CO₂捕獲室63と、CO₂放出室64とを区画している。CO₂放出室64における隔膜62に対向する側壁部には、第1の光電極65を形成し、CO₂捕獲室63における隔膜62に対向する側壁部には、第2の光電極66を形成している。
- [0080] また、CO₂捕獲室63の上壁部には排出口67Aが形成され、CO₂放出室64の上壁部68には取り出し口68Aが形成されている。

- [0081] 第1の光電極65は、内側より光触媒層69、集電体層70、ガラス板71が積層されてなる。第2の光電極66は、内側より光触媒層72、集電体層73、ガラス板74が積層されてなる。なお、第2の光電極66における光触媒層72は、光の照射を受けて酸化還元メディエータBの酸化体 B_{ox} を還元して還元体 B_{red} にする作用を有している。
- [0082] 本実施の形態に係る光電気化学電池60における他の構成は、上述の第1の実施の形態に係る光電気化学電池1と同様である。
- [0083] 本実施の形態では、第2の光電極66に光照射することにより、酸化還元メディエータBの酸化体 B_{ox} を還元体 B_{red} に効率よく還元することができるため、 CO_2 の捕獲量を大きくすることが可能となる。図11は、本実施の形態に係る光電気化学電池60におけるエネルギーダイヤグラムと電子の流れを示す説明図である。
- [0084] また、本実施の形態では、酸化還元メディエータの酸化を行う第1の光電極65で光によって生成した励起電子が、酸化還元メディエータの還元を行う第2の光電極66で、再度、光によって励起されるため、酸化還元メディエータの酸化還元反応の過電圧を大きく取れ、光電極反応の反応速度を向上させる上で有利である。
- [0085] (その他の実施の形態)
- 上述した実施の形態の開示の一部をなす論述および図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例および運用技術が明らかとなる。
- [0086] 例えば、上述した各実施の形態では、二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータは、還元体が二酸化炭素と結合しやすく、酸化体が結合しにくい例で説明したが、逆に、還元体が二酸化炭素と結合しにくく、酸化体が結合しやすい酸化還元メディエータを用いてもよく、この場合、二酸化炭素の吸収を行う電極室と放出を行う電極室が、上記実施の形態と逆に構成されることは言うまでもない。
- [0087] また、上述の実施の形態では、光電極で二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータの酸化を行い、光電極でない通常電極で還元を行う例で説明したが、逆に、光電極で二酸化炭素のキャリアである酸化還元メディエータの還元を行い、光電極でない通常電極で酸化を行う構成としてもよい。
- [0088] さらに、本発明の光電気化学電池を利用するに当たって、図9に示すように、光電

気化学電池100の外部に外部電源として例えば太陽電池101を設け、直列に接続し、酸化還元メディエータの酸化還元反応の過電圧ないしは電極電位をアシストしてもよい。この場合、伝導帯と価電子帯のフラットバンドポテンシャルが、二酸化炭素の酸化還元メディエータの酸化還元電位を挟んでいない材料からなる光触媒も、外部電源でアシストすれば用いることができる。

[0089] 電極反応の過電圧が非常に大きい場合、あるいは寄生抵抗(IRドロップの原因)が非常に大きい場合、二酸化炭素の回収のために実際に電流を流す際に、光電流を流すための外部電源でアシストしている電力が大きくなり、結果的にエネルギーを消費してしまう場合があり得るが、この場合でも電気化学的な二酸化炭素の回収に比べ、消費電力は低減される。本発明の場合には、従来例に比較して二酸化炭素と結合して二酸化炭素の分離濃縮に寄与した酸化還元サイクルも、二酸化炭素と結合せずに回ってしまった酸化還元サイクルも、どちらも光電極6で吸収した光エネルギーを電気エネルギーとして外部に供給するように機能するという基本的な効果があるため、従来の技術にくらべトータルで見てCO₂回収に要するエネルギーを低減できるという効果がある。

[0090] なお、前述の説明では外部電源として太陽電池を用いたが、過電圧ないしは電極電位をアシストし、直流電流を供給できるものであれば、任意の外部電源、外部商業電源等でもよい。

[0091] また、太陽電池101を透明として、光電気化学電池100の光照射の上流にて該電池100に対して太陽電池101を積層してもよいし、光電気化学電池100の電極を透明電極で作製することで該光電気化学電池100を透明とし、光照射の下流にて該電池100に対して太陽電池101を積層してもよい。なお、太陽電池101を上流に積層する場合は、バンドギャップの広い(光照射窓の広い)太陽電池101が望ましく、下流に積層する場合はバンドギャップの狭い太陽電池101が望ましい。図12は、太陽電池(外部電源)を直列に接続した場合のエネルギーダイヤグラムと電子流れを示す説明図である。

[0092] また、光照射側のガラス板ないしは集電体層ないしは光触媒層によって、有害な紫外線が吸収される材料を用いることが、イオン性液体や二酸化炭素のキャリアである

酸化還元メディエータの劣化を防ぐ上で望ましい。光電極を色素増感して用いる場合は、ガラス板ないしは集電体によって紫外線が吸収される材料を用いることが、増感色素の劣化を防ぐ上で望ましい。さらに、場合によっては、紫外線吸収膜をガラス板表面に設けてもよいし、紫外線吸収性能を有するガラス、集電体層あるいは光触媒層を用いてもよい。

- [0093] 此处で、図13には、本発明の別の実施の形態に係る光電気化学電池150が示されている。該電池150は、光電極151の構造以外、図2に示された電池20と同一である。光電極151は、光触媒152、集電体153およびガラス板154から成る。光触媒152の表面には有機金属錯体色素が化学吸着されることで、該光触媒152は増感されている。また、有機金属錯体色素の代わりに他の適宜な色素が使用され得る。
- [0094] さらに、電解質の溶媒としては、イオン性液体を例に説明したが、これに限らず、有機溶媒や水を用いてもよいが、大量の排ガスを通気されたり暴露されたりするために、蒸気として拡散し目減りすることを防止する上では蒸気圧の低い溶媒が望ましく、蒸気圧のほとんどないイオン性液体が最も望ましい。また、二酸化炭素の溶解度の高い溶媒が、電極表面での二酸化炭素濃度を高め、ひいては、二酸化炭素の分離濃縮の効率を高める上で望ましい。
- [0095] また、上述の実施の形態では、二酸化炭素を含むガスとしては排ガスを例に説明したが、これに限らず、二酸化炭素を含むガスであればよく、ハウス栽培やトンネルの換気ガスや、場合によっては、通常の大気そのものでもよい。
- [0096] 光電極は、ガラス基板から構成される例を説明したが、これに限らず、光を透過する材料であればよく、場合によっては、樹脂も利用可能である。
- [0097] さらに、上述の実施の形態では、二酸化炭素のキャリアとなる酸化還元メディエータの還元を行う電極の材料としてカーボン電極を用いたが、これに限らず、金属や酸化物半導体などの各種導電材料からなる電極材料が利用できる。また電極触媒として白金(Pt)を例に説明したが、他の貴金属でもよいし、電極材料自体が活性な場合などはなくてもよい。
- [0098] また、上述の実施の形態では、光触媒層が光照射窓に設けられる例を説明したが、これに限らず、多孔質の隔膜のCO₂放出室側に集電体層とともに設けてもよい。

- [0099] また、光触媒層14の材料としては、無機層状化合物やペロブスカイト型複合酸化物やインジウムタンタレート系の材料やその他の材料を用いることができる。
- [0100] 無機層状化合物としては、例えば、 HNbWO_6 、 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ などがある。
- [0101] ペロブスカイト型複合酸化物としては、オキシナイトライド系、フルオロオキシナイトライド系、オキシサルファイド系の材料がある。オキシナイトライド系としては、例えば、 BaTaNO_2 、 Ta_3N_5 、 LaTaO_2N 、 LaTiO_2N 、 SrTaO_2N 、 CaTaO_2N 、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ 、 CaLaTiON などがある。また、フルオロオキシナイトライド系としては、 TiNOF ($\text{TiN}_x\text{O}_y\text{F}_z$) などがある。また、オキシサルファイド系としては、 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ などがある。
- [0102] インジウムタンタレート系やその他の材料としては、 InTaO_4 、 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 、 BiNbO_4 、 BiTaO_4 、 InNbO_4 、 $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ などがある。
- 産業上の利用の可能性
- [0103] 本発明に係る光電気化学電池は、二酸化炭素を発生する任意のシステムに対し、特に地球温暖化対策として二酸化炭素を固定して隔離するために適用され得る。

請求の範囲

- [1] 酸化還元メディエータを含む電解液中に互いに離間する少なくとも一対の電極を配置し、前記電極のうち少なくとも一方の電極が、光照射されて励起電子を生成する光触媒を備えた光電極であり、該光電極によって電解液中の前記酸化還元メディエータの酸化もしくは還元を行って光エネルギーを電力に変換する光電気化学電池であつて、
- 前記酸化還元メディエータは、酸化体と還元体とで二酸化炭素に対する結合力が異なり、結合力の大きい方が、前記一対の電極の一方に対して二酸化炭素を搬送する媒介化学種であることを特徴とする光電気化学電池。
- [2] 前記電解液の溶媒は、非水溶媒であることを特徴とする請求項1記載の光電気化学電池。
- [3] 前記電解液の溶媒は、イオン性液体であることを特徴とする請求項1記載の光電気化学電池。
- [4] 前記媒介化学種を再生させる電極側の電解液中に二酸化炭素を含むガスを供給することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載された光電気化学電池。
- [5] 前記媒介化学種が再生される電極側の電解液と、前記媒介化学種が二酸化炭素を搬送する電極側の電解液とを分離してイオン伝導する隔膜を更に備えることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載された光電気化学電池。
- [6] 前記媒介化学種を再生させる電極は、液体の透過を防止すると共に気体を透過させる多孔質構造であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載された光電気化学電池。
- [7] 前記媒介化学種を再生させる電極は、一方の主面が前記電解液に接触し、他方の主面が二酸化炭素を含むガスに接触することを特徴とする請求項6記載の光電気化学電池。
- [8] 前記光電極は、前記光触媒への紫外光の入射を遮ることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載された光電気化学電池。
- [9] 前記光電極は、電解液に接触する光触媒膜と、該光触媒膜が設けられた透明な集

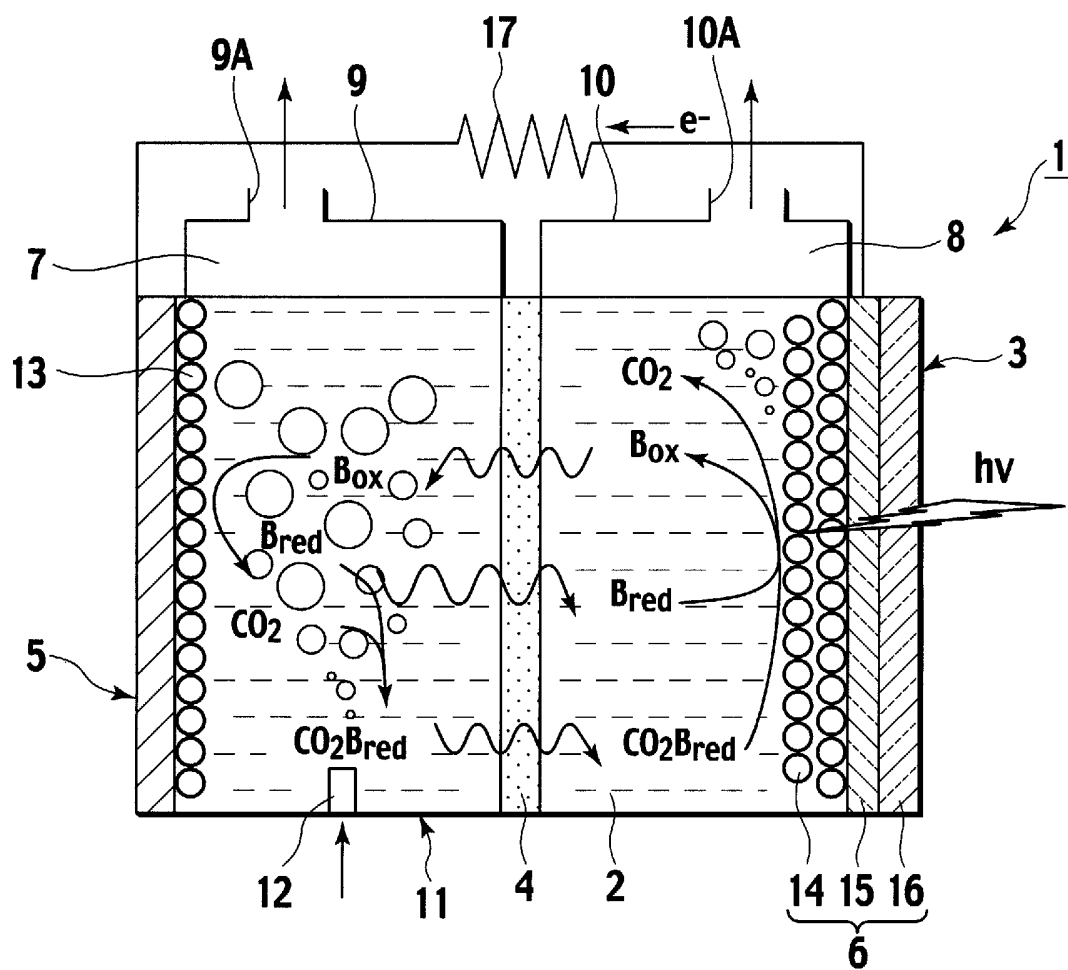
電膜とを備えてなり、前記光触媒膜もしくは集電膜が紫外光に対する遮光性を有することを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載された光電気化学電池。

[10] 前記光電極は、光を吸収する色素で光増感されていることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか一項に記載された光電気化学電池。

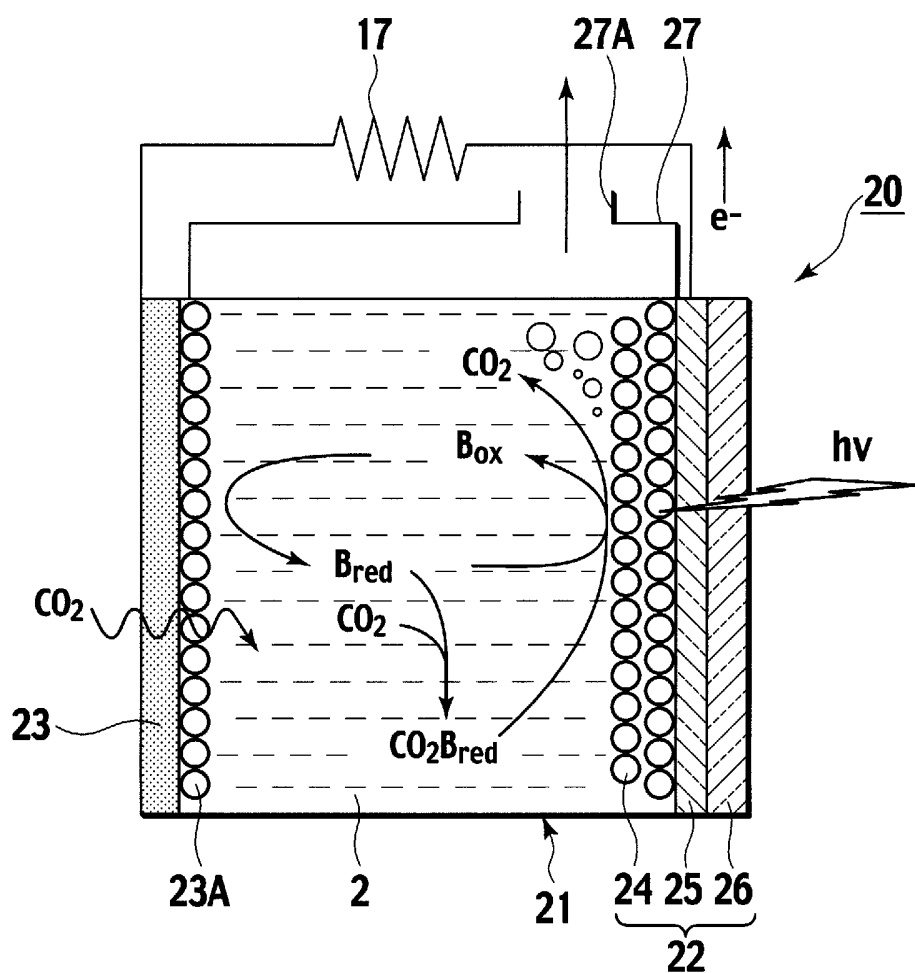
[11] 前記一对の電極に、太陽電池が電氣的に直列に接続されていることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載された光電気化学電池。

[12] 当該光電気化学電池に対して前記太陽電池が積層されていることを特徴とする請求項11記載の光電気化学電池。

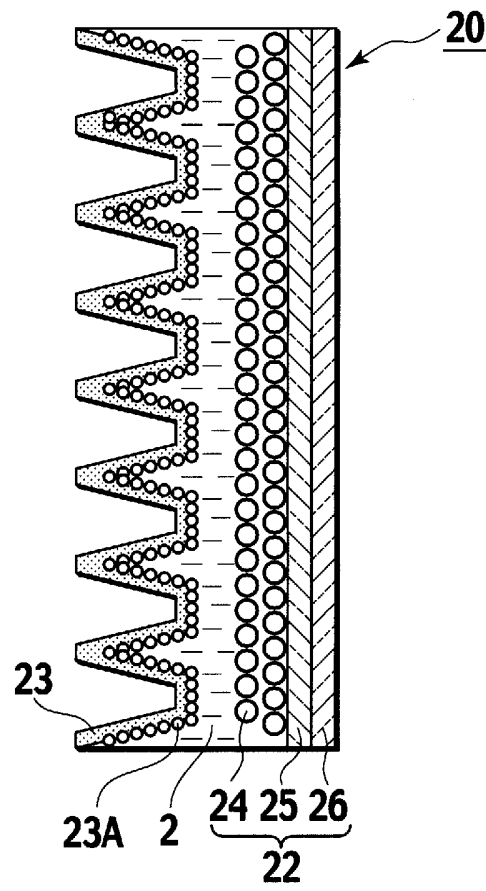
[図1]



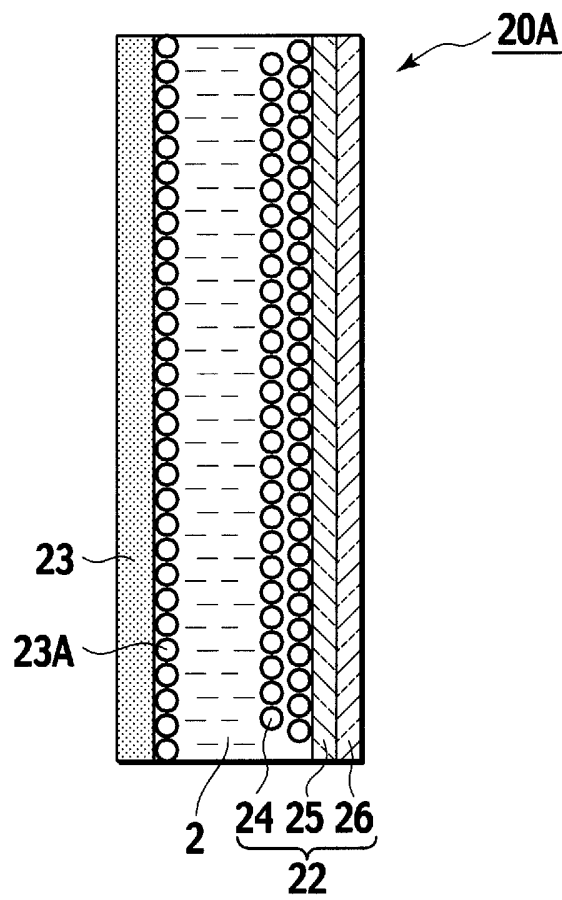
[図2]



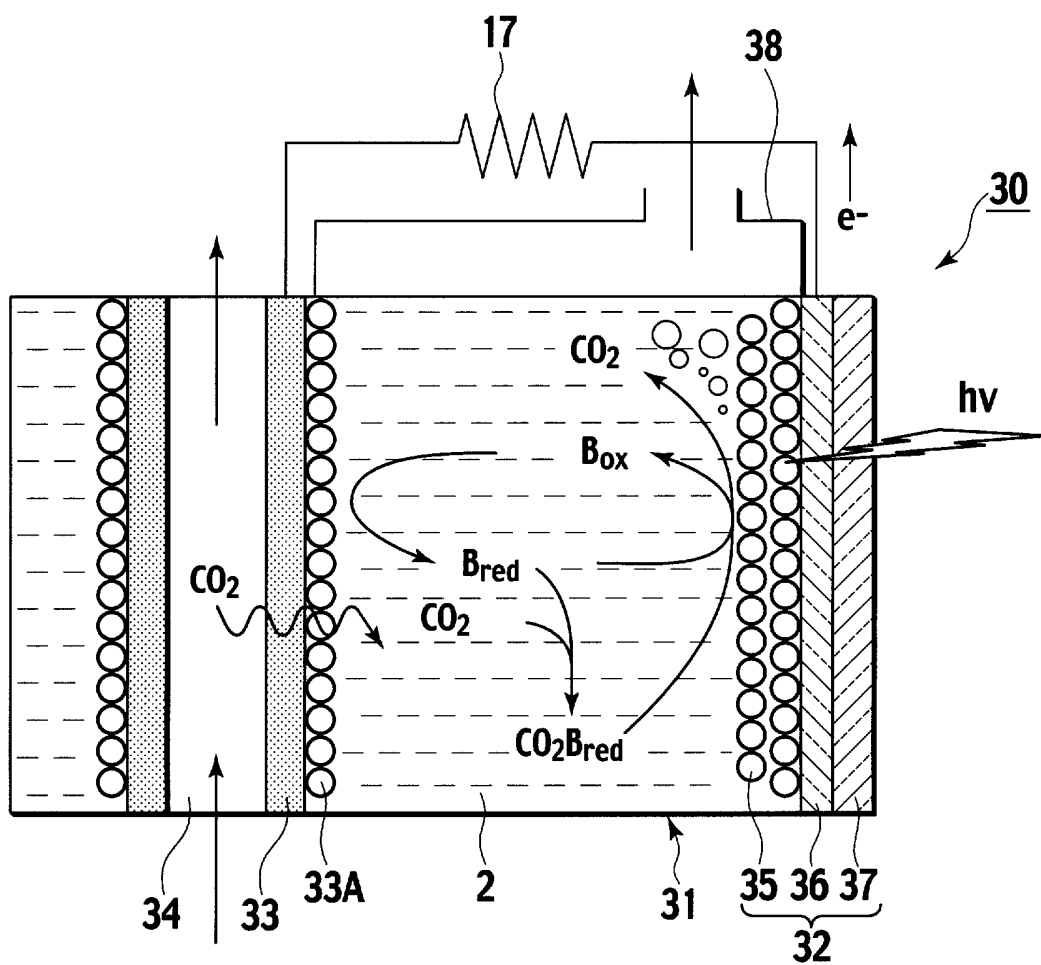
[図3]



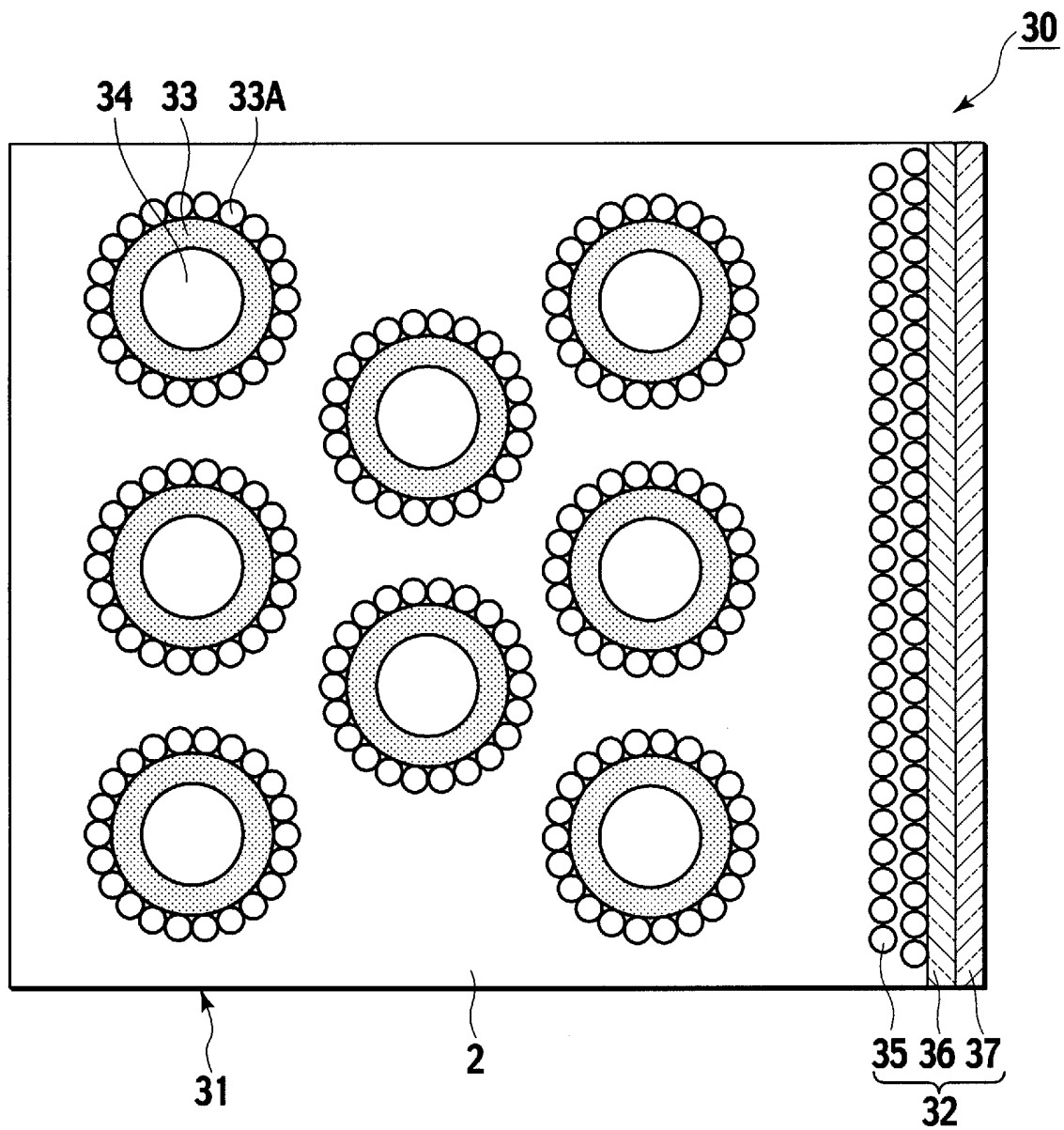
[図4]



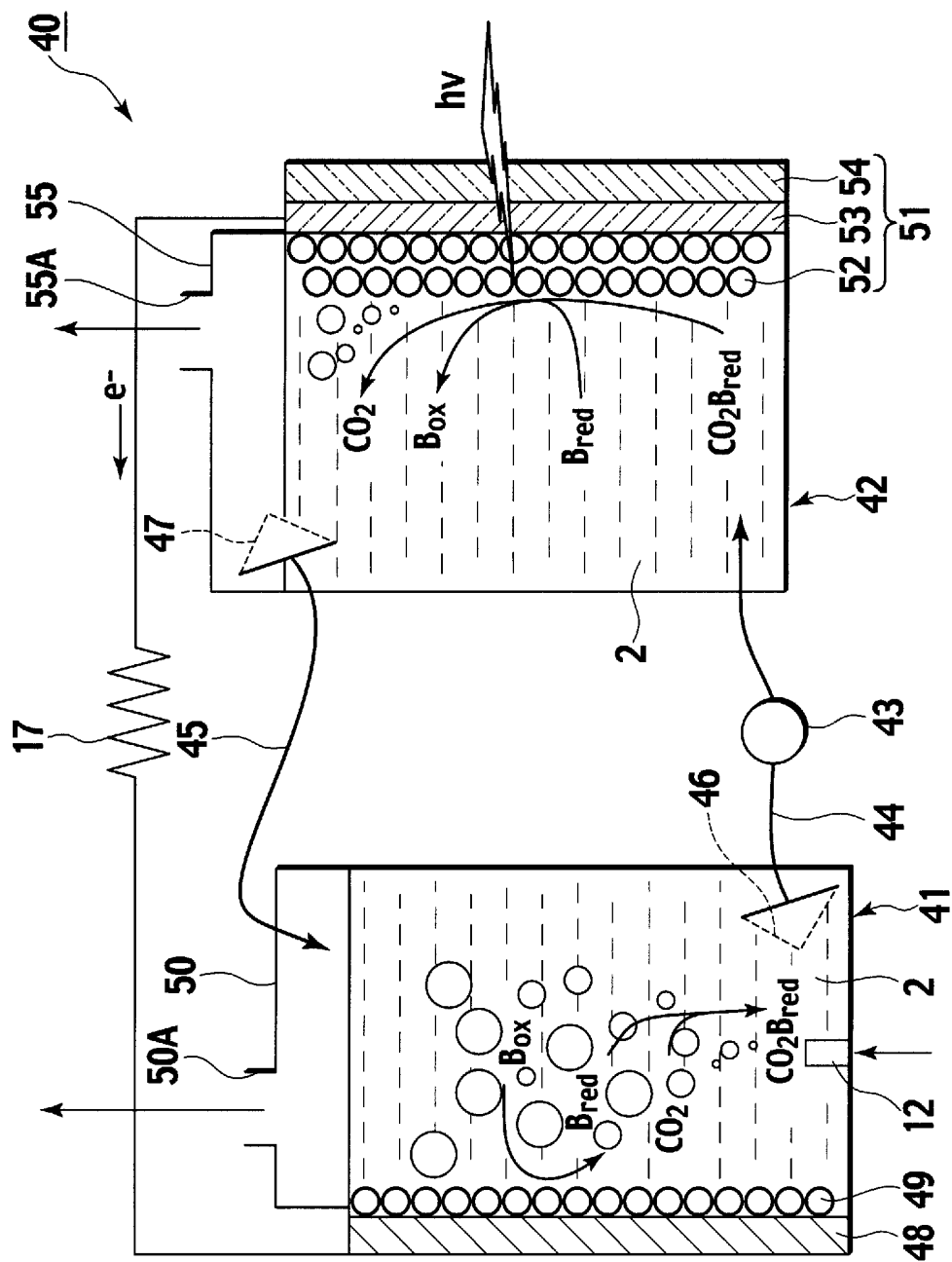
[図5]



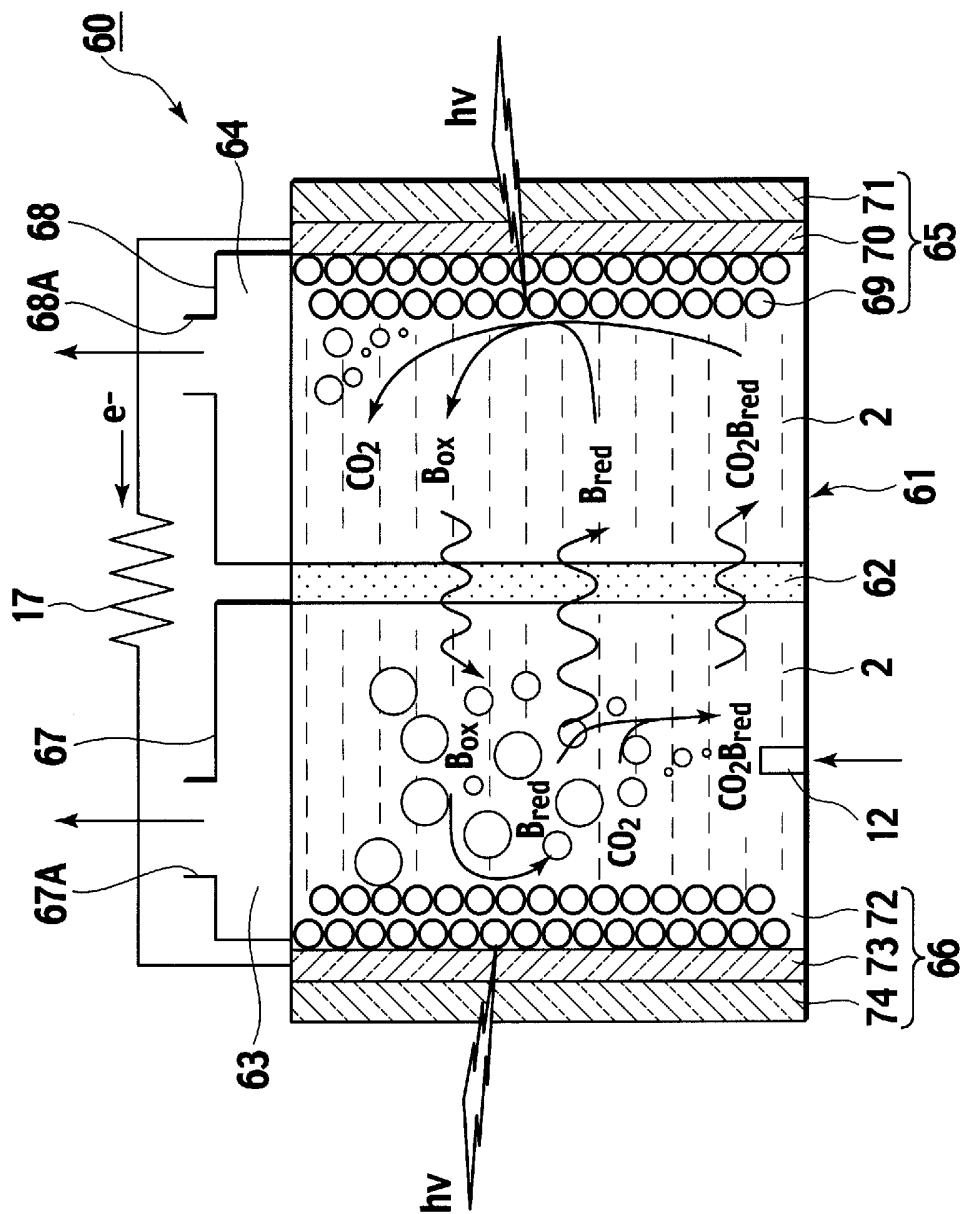
[図6]



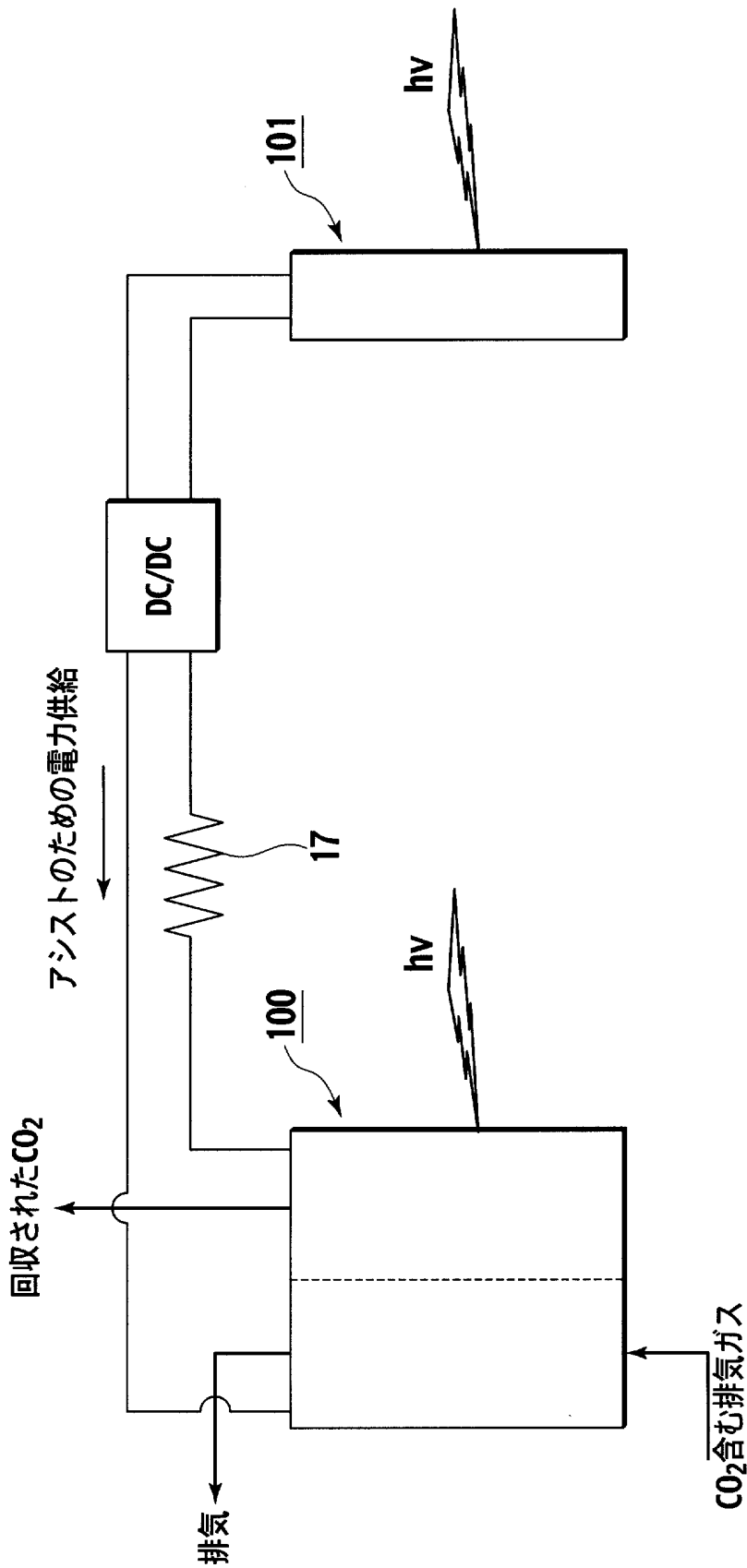
[図7]



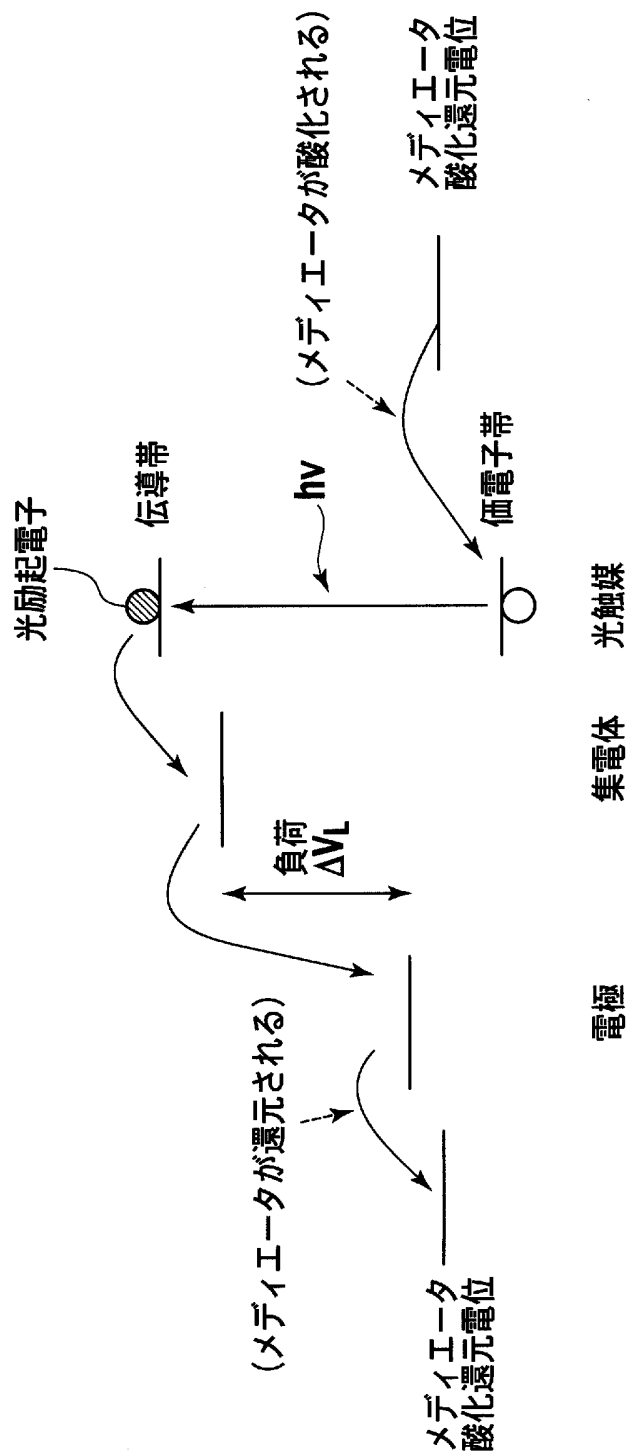
[図8]



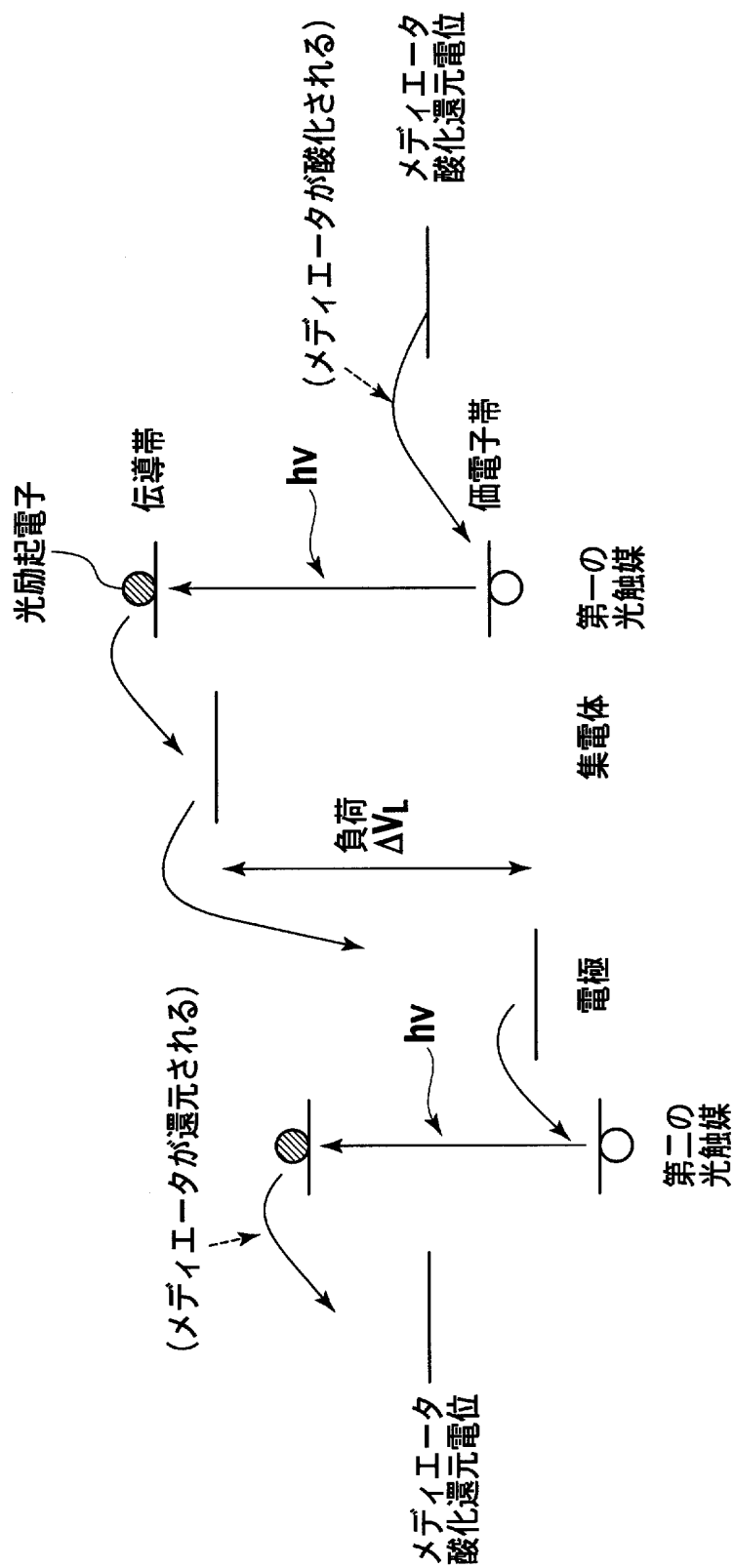
[図9]



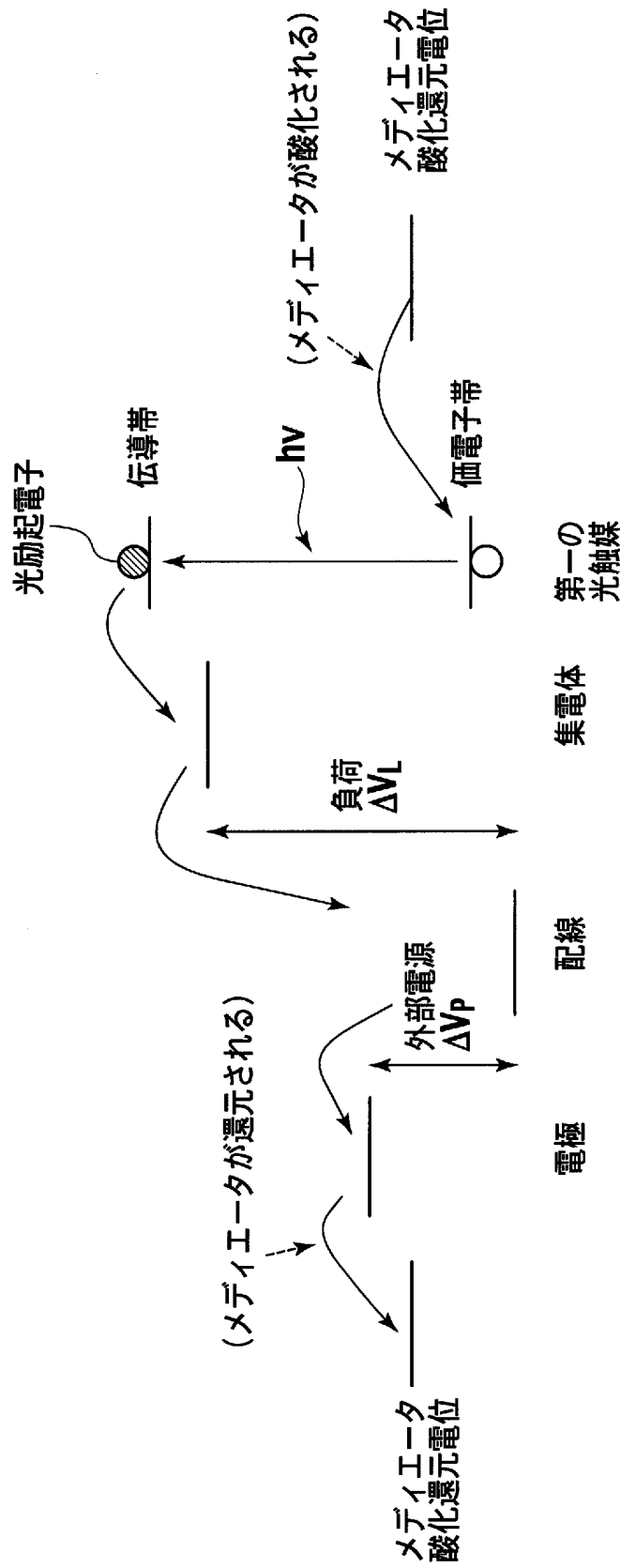
[図10]



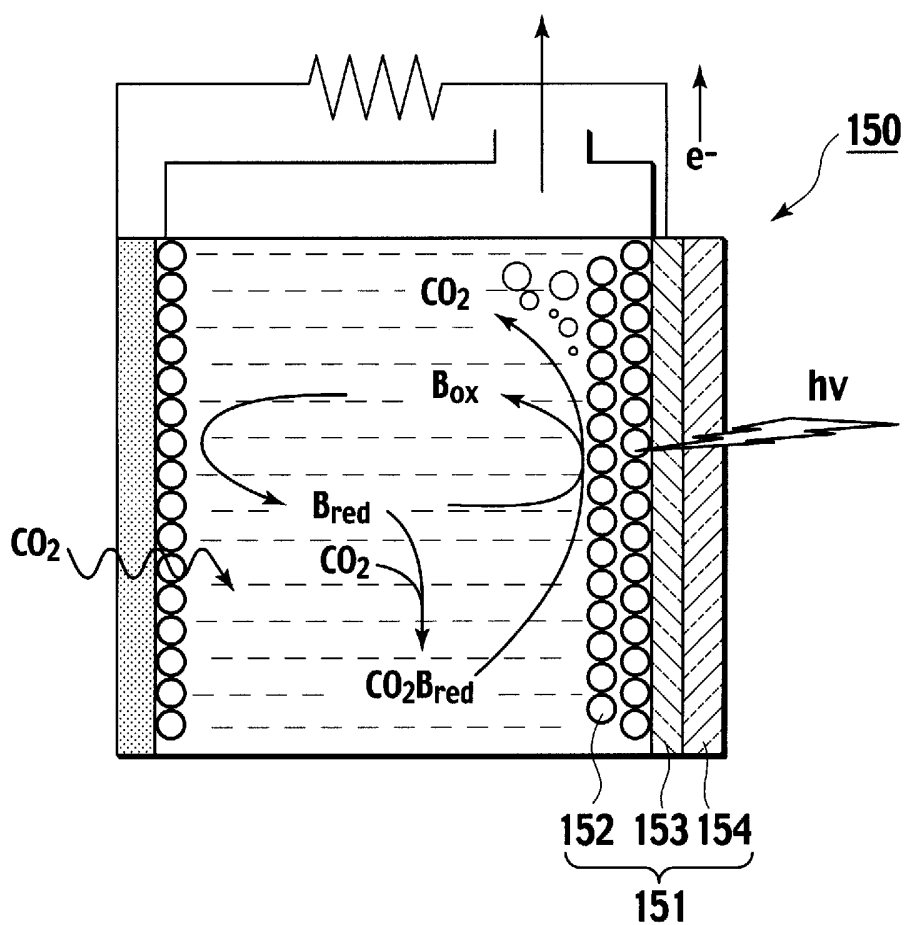
[図11]



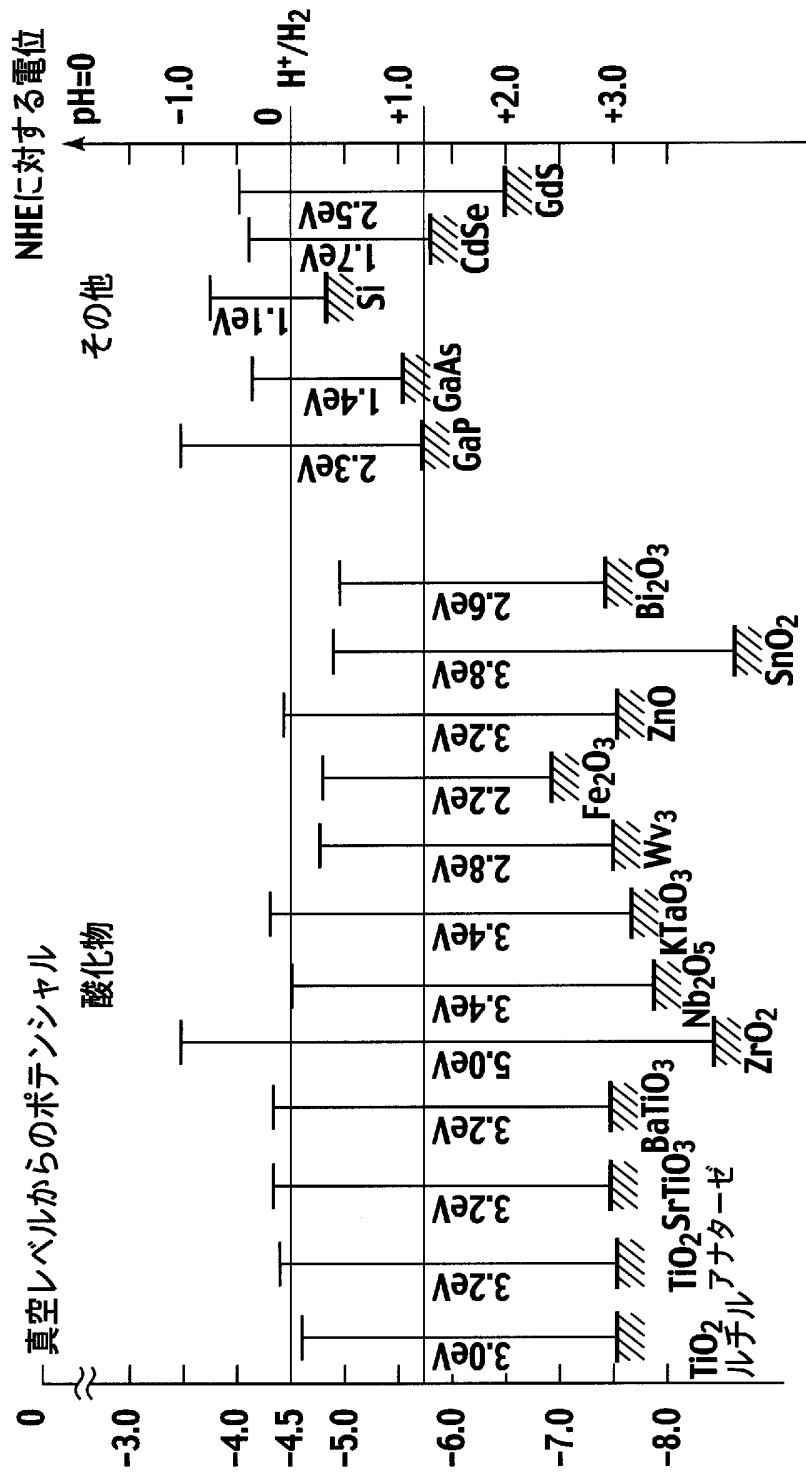
[図12]



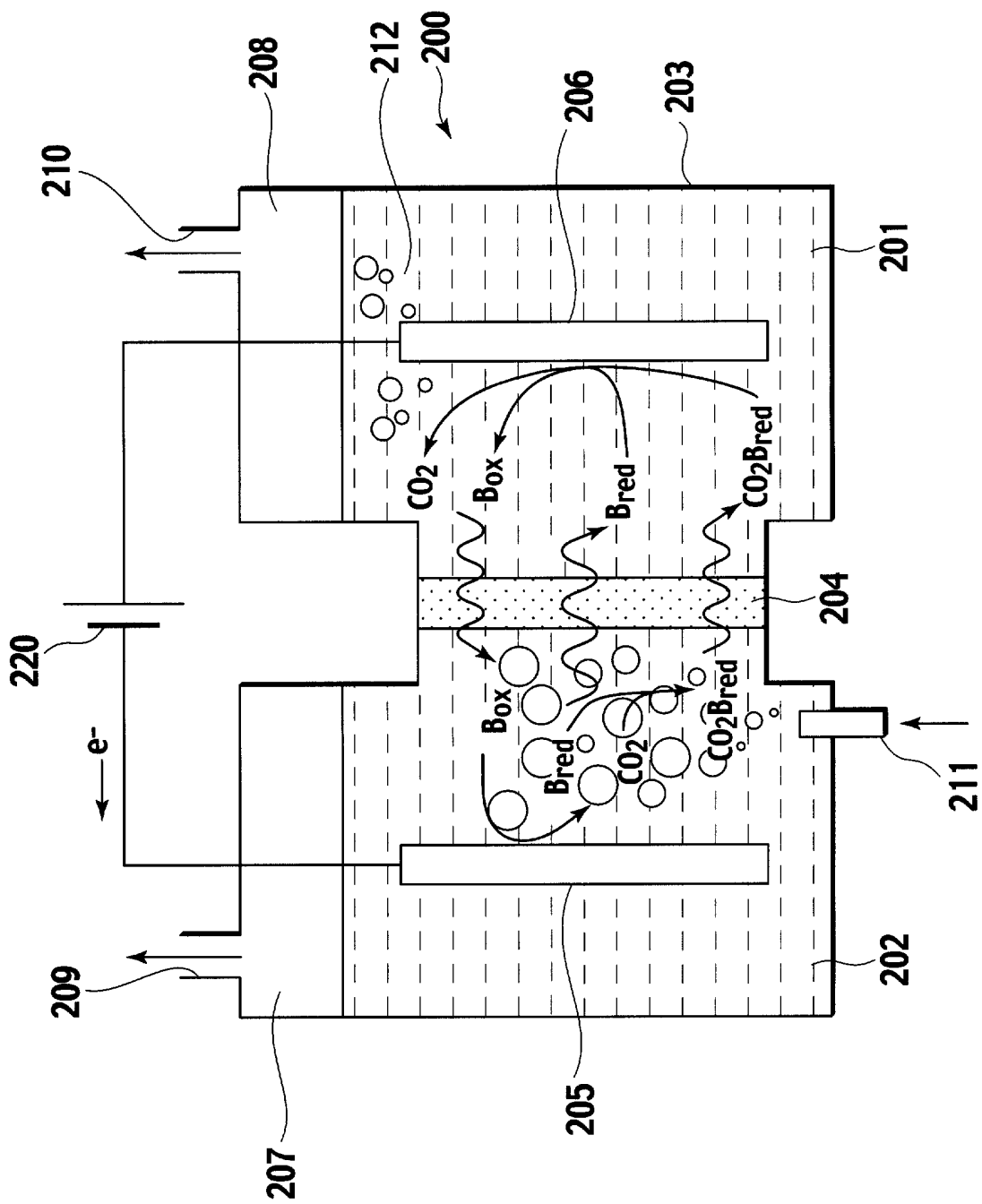
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L31/04, H01M14/00		
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) Int.Cl ⁷ H01L31/04, H01M14/00		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 1-220380 A (Gebruder Sulzer AG.), 04 September, 1989 (04.09.89), Full text; all drawings & EP 333641 A1 & US 4927721 A & US 5084365 A & CH 674596 A5	1-12
A	Paul Scovazzo et al., "Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen>" Journal of The Electrochemical Society, 2003, Vol.150, No.5, D91-D98	1-12
A	JP 11-28331 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
<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 08 June, 2005 (08.06.05)		Date of mailing of the international search report 28 June, 2005 (28.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-33340 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 11-169661 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 8-290052 A (Hitachi, Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ H01L31/04, H01M14/00</p>												
<p>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.⁷ H01L31/04, H01M14/00</p>												
<p>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</p> <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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2005年											
日本国実用新案登録公報	1996-2005年											
日本国登録実用新案公報	1994-2005年											
<p>国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 1-220380 A(ゲブリユーター ズルツアー アクチエンゲゼルシヤフト) 1989.09.04, 全文, 全図 & EP 333641 A1 & US 4927721 A & US 5084365 A & CH 674596 A5</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Paul Scovazzo, Et. Al 「Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen>」 Journal of The Electrochemical Society, 2003 Vol. 150, No. 5, D91-D98</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	A	JP 1-220380 A(ゲブリユーター ズルツアー アクチエンゲゼルシヤフト) 1989.09.04, 全文, 全図 & EP 333641 A1 & US 4927721 A & US 5084365 A & CH 674596 A5	1-12	A	Paul Scovazzo, Et. Al 「Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen>」 Journal of The Electrochemical Society, 2003 Vol. 150, No. 5, D91-D98	1-12	
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 請求の範囲の番号										
A	JP 1-220380 A(ゲブリユーター ズルツアー アクチエンゲゼルシヤフト) 1989.09.04, 全文, 全図 & EP 333641 A1 & US 4927721 A & US 5084365 A & CH 674596 A5	1-12										
A	Paul Scovazzo, Et. Al 「Electrochemical Separation and Concentration of <1% Carbon Dioxide from Nitrogen>」 Journal of The Electrochemical Society, 2003 Vol. 150, No. 5, D91-D98	1-12										
<p><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。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日 08.06.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 28.6.2005</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 道祖土 新吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3255</p>	<p>2K 9814</p>										

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 請求の範囲の番号
A	JP 11-28331 A(石川島播磨重工業株式会社)1999. 02. 02 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-33340 A(石川島播磨重工業株式会社)1999. 02. 09 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-169661 A(石川島播磨重工業株式会社)1999. 06. 29 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 8-290052 A(株式会社日立製作所)1996. 11. 05 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12