

(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  
2023年3月2日(02.03.2023)



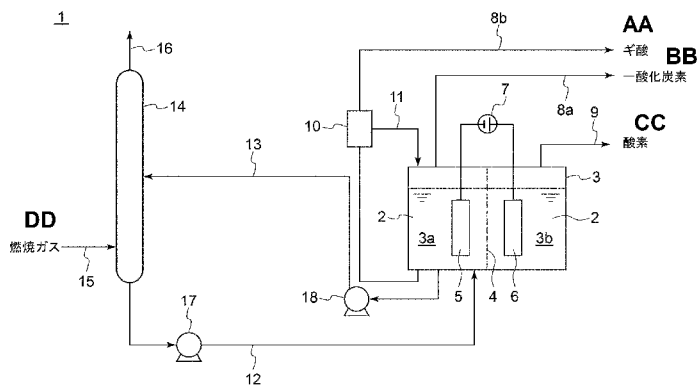
(10) 国際公開番号

WO 2023/026855 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 31/22 (2006.01) C25B 1/23 (2021.01)  
B01D 53/14 (2006.01) C25B 3/07 (2021.01)  
B01D 53/62 (2006.01) C25B 3/26 (2021.01)  
B01D 53/78 (2006.01) C25B 9/00 (2021.01)  
C01B 32/40 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030439
- (22) 国際出願日: 2022年8月9日(09.08.2022)
- (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 2021-137715 2021年8月26日(26.08.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辻内 達也 (TSUJIUCHI, Tatsuya); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 田島 英彦(TAJIMA, Hidehiko); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 田上 直人(TAGAMI, Naoto); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo

(54) Title: CARBON DIOXIDE ABSORPTION AND REDUCTION SOLUTION, CARBON DIOXIDE ABSORPTION AND REDUCTION DEVICE, AND CARBON DIOXIDE ABSORPTION AND REDUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 二酸化炭素吸収還元溶液、二酸化炭素吸収還元装置、及び二酸化炭素吸収還元方法



AA Formic acid  
BB Carbon monoxide  
CC Oxygen  
DD Combustion gas

(57) Abstract: This carbon dioxide absorption and reduction solution includes 0.01-100 mM of a metal complex in a mixed solvent of water and a water soluble solvent, wherein: the metal complex includes a central metal atom which is any one of rhenium, manganese, or iron and a ligand which coordinates with the central metal atom; the ligand includes two or more carbonyl groups and two or more nitrogen atom-containing heterocycles; and at least one of the two or more



WO 2023/026855 A1

(JP). 石谷 治 (ISHITANI, Osamu); 〒1528550  
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 宮路 雅彦 (MIYAJI, Masahiko); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: S S I P 弁理士法人 (SSIP PATENT ATTORNEY CORPORATION); 〒1080073 東京都港区三田三丁目13番16号 三田43MTビル13階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, 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))

nitrogen atom-containing heterocycles has at least one substituent including a carboxy group or a hydroxy group. If the central metal atom of the metal complex is ruthenium, the nitrogen atom-containing heterocycles do not have to include a carboxy group or a hydroxy group.

(57) 要約: 二酸化炭素吸収還元溶液は、水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01~100mMの金属錯体を含み、金属錯体は、レニウム、マンガン、又は鉄のいずれかである中心金属と、中心金属に配位する配位子を含み、配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、カルボキシ基又はヒドロキシ基を含む少なくとも1つの置換基を有する。金属錯体の中心金属がルテニウムの場合には、窒素原子含有複素環はカルボキシ基又はヒドロキシ基を含まなくてもよい。

## 明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素吸収還元溶液、二酸化炭素吸収還元装置、及び二酸化炭素吸収還元方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、二酸化炭素吸収還元溶液、二酸化炭素吸収還元装置、及び二酸化炭素吸収還元方法に関する。

本願は、2021年8月26日に日本国特許庁に出願された特願2021-137715号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 発電プラントや化学プラント等において化石燃料を燃焼することで大量の二酸化炭素が排出され、地球温暖化の一因となっている。このため、二酸化炭素を回収して有効利用したり、二酸化炭素を有価物に変換して利用したりする炭素循環プロセスに注目が集まっている。二酸化炭素を有価物に変換する方法として、電気化学的な還元や光エネルギーを活用した光電気化学的な還元等が挙げられる。このような電気化学的及び光電気化学的な還元には、触媒として金属錯体を使用することができる。このような触媒を使用した二酸化炭素の還元方法が、例えば非特許文献1に記載されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0003] 非特許文献1：A. Nakada et al. "Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium (I) Complex for CO<sub>2</sub> Reduction Using Water As an Electron Donor" ACS. Catal. 2018, 8, p354-363

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、二酸化炭素を含むガスには水分が存在していることが多く、触媒である金属錯体の電解質溶液に水分を含むガスが供給されると、金属錯体が非水溶性である場合には金属錯体が水に溶解しないので析出してしまふことが問題となる。非特許文献1に記載の方法では、このような金属錯体の析出を防ぐ目的で、電解質溶液中の金属錯体の濃度を0.5 mMといった低濃度に抑えており、金属錯体がこのような低濃度であるために二酸化炭素の還元効率が低い問題がある。

[0005] 上述の事情に鑑みて、本開示の少なくとも1つの実施形態は、二酸化炭素吸収還元用の触媒としての金属錯体の析出を抑制できる二酸化炭素吸収還元溶液、二酸化炭素吸収還元装置、及び二酸化炭素吸収還元方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するため、本開示に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100 mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液であって、前記金属錯体は、レニウム、マンガン、又は鉄のいずれかである中心金属と、前記中心金属に配位する配位子とを含み、前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、前記2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、カルボキシ基又はヒドロキシ基を含む少なくとも1つの置換基を有する。

[0007] また、本開示に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100 mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液であって、前記金属錯体は、ルテニウムと、ルテニウムに配位する配位子とを含み、前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含む。

## 発明の効果

[0008] 本開示の二酸化炭素吸収還元溶液によれば、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させること

により、金属錯体の析出を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元装置の構成模式図である。

[図2]本開示の変形例に係る二酸化炭素吸収還元装置の構成模式図である。

[図3]本開示の別の変形例に係る二酸化炭素吸収還元装置の構成模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態による二酸化炭素吸収還元溶液について、図面に基づいて説明する。以下で説明する実施形態は、本開示の一態様を示すものであり、この開示を限定するものではなく、本開示の技術的思想の範囲内で任意に変更可能である。

[0011] <本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元溶液>

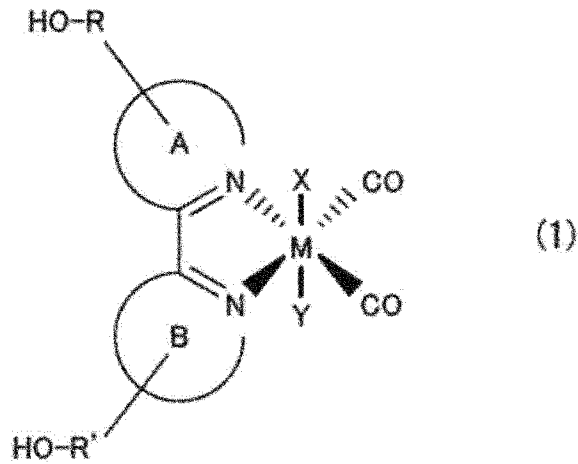
本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、電気分解の電解液として使用されるものであり、電解液に供給された二酸化炭素が電気分解により一酸化炭素やギ酸のような有価物に還元される。この二酸化炭素吸収還元溶液は、水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に金属錯体を含んでいる。混合溶媒中の金属錯体の濃度は、本願発明者らのうちの1人の先行研究に基づく文献（特許第6615175号公報）に開示された0.01～100mMとする。

[0012] 混合溶媒における水溶性溶媒の濃度は、1質量%以上60質量%以下が好ましく、10質量%以上50質量%以下がさらに好ましく、20質量%以上40質量%以下が最も好ましい。

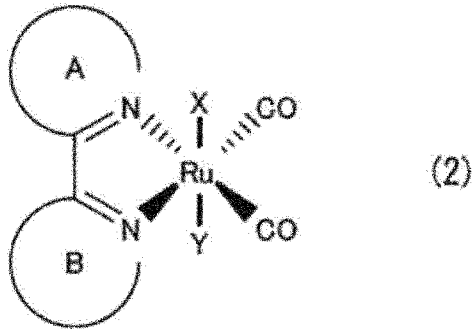
[0013] 金属錯体は、下記分子構造（1）又は（2）で表されるものを使用可能である。

[0014]

[化1]



[0015] [化2]



[0016] 分子構造（１）において、金属錯体の中心金属であるMは、レニウム、マンガン、又は鉄のいずれかである。分子構造（１）及び（２）において、金属錯体は中心金属（M及びルテニウム）の配位子として、少なくとも２つのカルボニル基と、少なくとも２つの窒素原子含有複素環A及びBと、配位子X及びYとを含んでいる。配位子X及びYのそれぞれについて限定はしないが、鎖状又は環状のアルキル基や、酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲンのいずれかを含む官能基等の任意の官能基であってもよく、カルボニル基又は窒素原子含有複素環であってもよく、水やヒドロキシ基であってもよい。

[0017] 少なくとも２つの窒素原子含有複素環はそれぞれ同じ構造を有してもよいし、異なる構造を有してもよい。また、分子構造（１）で表される金属錯体の２つの窒素原子含有複素環A及びBのうちの少なくとも１つは官能基として、ヒドロキシ基を含む置換基（ $-R-OH$ ／ $-R'-OH$ ）を有している。分子構造（１）では窒素原子含有複素環A及びBのいずれもヒドロキシ基

を含む置換基を有しているが、いずれか1つの窒素原子含有複素環がヒドロキシ基を含む置換基を有する構造であってもよい。窒素原子を含む3つ以上の複素環を有する場合には、少なくとも1つの窒素原子含有複素環がヒドロキシ基を含む置換基を有する構造であってもよい。ヒドロキシ基を含む置換基を有することにより、分子構造(1)で表される金属錯体は水溶性の性質を有するようになる。ただし、ヒドロキシ基を含む置換基を有する構造で炭素原子の数が多くなると金属錯体に水溶性の性質を与えにくくなるため、ヒドロキシ基を含む置換基としてヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基又はカルボキシ基が好ましい。尚、中心金属をルテニウムとする分子構造(2)で表される金属錯体は、窒素原子含有複素環A及びBがヒドロキシ基を含む置換基を含まなくても水溶性の性質を有するが、分子構造(2)で表される金属錯体においても、窒素原子含有複素環A及びBの少なくとも1つがヒドロキシ基を含む置換基を有してもよい。

[0018] 水溶性溶媒は、水酸基やカルボキシ基を有する有機化合物を含む液体である。このような有機化合物として、アルコール類、グリコール類、フェノール類、フェノール誘導体、アルカノールアミン類、アミノ酸類等を挙げることができる。水酸基やカルボキシ基を有する有機化合物であっても炭素数が多くなると水溶性が低下するので、炭素数の少ない物質が好ましい。例えばアルコール類では、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、又は2-プロピルアルコールが好ましい。

[0019] アルカノールアミン類は、二酸化炭素を吸収する特性を有するため、水溶性溶媒としてアルカノールアミン類を使用することにより、二酸化炭素を効率的に還元することができる。尚、アルカノールアミン類は、1級アミン、2級アミン、3級アミンの構造で分類でき、それぞれの構造のアミンで二酸化炭素を吸収する能力に差はあるものの、他の有機化合物に比べて二酸化炭素を吸収する性質が高いため、どの構造のアルカノールアミンを使用してもよい。

[0020] アミノ酸類の例として、限定はしないがグリシンやアラニン等を使用する

ことができる。これらは常温で固体であるので、水又は他の液体の有機化合物に溶解させる形で使用することになる。

[0021] 混合溶媒は、無機炭酸塩、無機水酸化物又は無機塩を含むことが好ましい。無機炭酸塩としては例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が使用可能である。無機水酸化物としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が使用可能である。無機塩としては例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等が使用可能である。混合溶媒にこのような塩類が存在しないと、0.01～100mM金属錯体だけでは、二酸化炭素吸収還元溶液のイオン伝導度が低く、電解反応が生じにくいおそれがある。これに対し、混合溶媒にこのような塩類が存在すると、二酸化炭素吸収還元溶液中の二酸化炭素の電気分解による還元反応を進行させるのに必要なイオン伝導度を維持することができる。

[0022] <本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元装置>

図1に示されるように、本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元装置1は、上述した二酸化炭素吸収還元溶液2を収容する電気分解装置3を備えている。電気分解装置3内は、隔膜4により第1室3aと第2室3bとに区画されている。第1室3a内の二酸化炭素吸収還元溶液2に浸漬するように陰極5が設けられるとともに、第2室3b内の二酸化炭素吸収還元溶液2に浸漬するように陽極6が設けられている。陰極5及び陽極6はそれぞれ、直流電源7に電氣的に接続されている。

[0023] 電気分解装置3は、図1に示されるような構成、すなわち、電解槽内の二酸化炭素吸収還元溶液2に陰極5及び陽極6がそれぞれ浸漬された構成に限定するものではない。その他の構成の例としては、電解槽と、電解槽に電氣的に接続された電源と、電解槽に液体又は気体の反応物を供給する配管と、生成物を排出するための配管とを備えるものでもよい。別の例としては、電解槽が、陽極部と、陰極部と、電解質部と、陽極端子及び陰極端子を備えた電解槽容器とで構成され、電解槽内に、電解質部を介して、陽極端子に電氣的に接続された陽極部と、陰極端子に電氣的に接続された陰極部とが対向す

るように配置されているものでもよい。さらに別の例としては、陽極部及び陰極部が単一部材で構成され、給電基体上に、電気分解反応を促進する触媒電極層を設けたものでもよい。さらに別の例としては、陽極部と陰極部との間の電解質部に、陽極部の生成物と陰極部の生成物とを分離するための隔膜を配置したものであってもよい。この隔膜には、電解液が浸透した多孔質膜やイオン透過性の非多孔質膜等を用いることができる。さらに別の例としては、陽極部及び陰極部と隔膜とが離間して配置されるか、又は、接触するように配置され、一体となるように両者を接合した構成であってもよい。さらに別の例としては、電極（陰極 5 及び陽極 6）とイオン交換膜とが接合した電極接合体膜を有するものであってもよい。

[0024] 二酸化炭素吸収還元装置 1 の動作については後述するが、二酸化炭素吸収還元溶液 2 に溶解する二酸化炭素が電気分解により還元されて、第 1 室 3 a では一酸化炭素又はギ酸の少なくとも一方が生成され、第 2 室 3 b では酸素が生成される。二酸化炭素吸収還元装置 1 には、一酸化炭素及びギ酸のそれぞれが第 1 室 3 a から流出する第 1 流出ライン 8 a 及び 8 b と、酸素が第 2 室 3 b から流出する第 2 流出ライン 9 とが接続されている。第 1 室 3 a で生成された一酸化炭素が第 1 室 3 a から流出できるように、第 1 流出ライン 8 a は第 1 室 3 a の気相部分に連通するように設けられる。第 1 室 3 a で生成されたギ酸を含む二酸化炭素吸収還元溶液 2 が第 1 室 3 a から流出できるように、第 1 流出ライン 8 b は第 1 室 3 a の液相部分に連通するように設けられ、第 1 流出ライン 8 b には、第 1 室 3 a から流出した二酸化炭素吸収還元溶液 2 からギ酸を分離する分離装置 10、例えば蒸留装置や膜分離装置等が設けられ、分離装置 10 においてギ酸が分離された二酸化炭素吸収還元溶液 2 を第 1 室 3 a に戻す戻りライン 11 を設けてもよい。尚、第 1 室 3 a で一酸化炭素のみが生成され、ギ酸が生成されない場合には、分離装置 10 を設ける必要はない。

[0025] 二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収還元溶液 2 を電気分解装置 3 内に供給して電気分解する場合や、電気分解装置 3 内に供給した二酸化炭素吸収

還元溶液 2 に二酸化炭素ガスを含むガスを供給して二酸化炭素を溶解させ、その後分解する場合のように、二酸化炭素をバッチ的に還元する時は、二酸化炭素吸収還元装置 1 は上記構成で十分である。しかし、二酸化炭素を電気分解装置 3 に連続的に供給して連続的な二酸化炭素の還元を行うためには、第 1 室 3 a に二酸化炭素が溶解した二酸化炭素吸収還元溶液 2 を供給するための供給ライン 1 2 と、第 1 室 3 a から二酸化炭素吸収還元溶液 2 が流出するための流出ライン 1 3 とがそれぞれ第 1 室 3 a に連通するように設ける必要がある。

[0026] 二酸化炭素を二酸化炭素吸収還元溶液 2 に溶解させる装置として、限定はしないが例えば、二酸化炭素を含むガスと吸収液としての二酸化炭素吸収還元溶液 2 とが気液接触するように構成された吸収塔 1 4 を設けることができる。吸収塔 1 4 には、二酸化炭素を含むガス、例えば燃焼ガス等を吸収塔 1 4 に供給するためのガス供給ライン 1 5 と、二酸化炭素が除去されたガスが吸収塔 1 4 から流出するためのガス流出ライン 1 6 とが接続されている。供給ライン 1 2 は吸収塔 1 4 の塔底に接続され、ガス供給ライン 1 5 が吸収塔 1 4 に接続される位置よりも上方において流出ライン 1 3 は吸収塔 1 4 に接続されている。供給ライン 1 2 及び流出ライン 1 3 にはそれぞれ、ポンプ 1 7 及び 1 8 が設けられている。

[0027] 上述したような二酸化炭素をバッチ的に還元する構成の二酸化炭素吸収還元装置 1 について、いくつかの形態を図 2 及び 3 に示す。図 2 に示される二酸化炭素吸収還元装置 1 は、二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置 2 0 として、二酸化炭素を含むガスと吸収液とが気液接触するように構成された吸収塔 1 4 と、吸収塔 1 4 において二酸化炭素を吸収した吸収液から二酸化炭素を放出する再生塔 2 1 とを備えている。図 1 に示される二酸化炭素吸収還元装置 1 とは異なり、吸収塔 1 4 で使用される吸収液は、二酸化炭素吸収還元溶液 2 とは別の吸収液である。吸収塔 1 4 と再生塔 2 1 とは供給ライン 1 2 によって接続されている。

[0028] 再生塔 2 1 には、熱媒体（例えば水蒸気）が流通する熱媒体流路 2 2 及

び再生塔 2 1 内の吸収液が再生塔 2 1 から流出して再生塔 2 1 に戻るように循環する吸収液循環通路 2 4 を含む熱交換器（リボイラー）2 3 が設けられ、熱媒体流通路 2 2 を流通する熱媒体と吸収液循環通路 2 4 を流通する吸収液とが熱交換するように構成されている。再生塔 2 1 の塔底には、吸収液を抜き出す抜き出しライン 2 5 が接続されている。再生塔 2 1 の塔頂には、一端が電気分解装置 3 の第 1 室 3 a の底部に接続されるガス供給ライン 2 6 の他端が接続され、ガス供給ライン 2 6 には圧縮機 2 7 が設けられている。

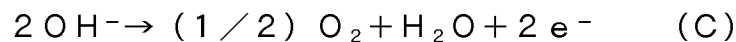
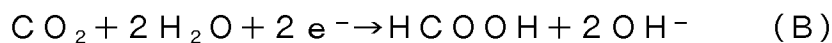
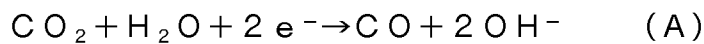
[0029] 二酸化炭素回収装置 2 0 は、吸収塔 1 4 及び再生塔 2 1 を含む上述した構成に限定するものではない。二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を回収し、回収した二酸化炭素を電気分解装置 3 の第 1 室 3 a 内の二酸化炭素吸収還元溶液 2 に供給できるものであれば、どのような構成であってもよい。例えば、図 3 に示される二酸化炭素吸収還元装置 1 は、二酸化炭素回収装置 2 0 として、二酸化炭素を分離可能な膜分離装置 3 0 を備えている。膜分離装置 3 0 には、二酸化炭素が分離されたガスが膜分離装置 3 0 から流出するためのガス流出ライン 1 6 が接続されている。分離された二酸化炭素を第 1 室 3 a 内に供給できるように、膜分離装置 3 0 と第 1 室 3 a の底部とがガス供給ライン 2 6 によって接続されている。ガス供給ライン 2 6 には圧縮機 2 7 が設けられている。

[0030] <本開示の一実施形態に係る二酸化炭素吸収還元装置の動作>

次に、二酸化炭素吸収還元溶液 2 の動作（二酸化炭素吸収還元方法）を図 1 に基づいて説明する。吸収塔 1 4 にはガス供給ライン 1 5 を介して、二酸化炭素を含むガス、例えば図示しない燃焼設備から排出された燃焼ガスが供給される。吸収塔 1 4 に供給された燃焼ガスは吸収塔 1 4 内を上昇する。また、吸収塔 1 4 には流出ライン 1 3 を介して、吸収液としての二酸化炭素吸収還元溶液 2 が供給される。吸収塔 1 4 に供給された吸収液は吸収塔 1 4 内を落下する。吸収塔 1 4 内において、上昇する燃焼ガスと落下する吸収液とが気液接触することにより、燃焼ガスに含まれる二酸化炭素が吸収液に吸収され、二酸化炭素が除去された燃焼ガスは、ガス流出ライン 1 6 を介して吸

収塔 1 4 から流出する。二酸化炭素を吸収した吸収液は吸収塔 1 4 内の下部に滞留するが、ポンプ 1 7 によって吸収塔 1 4 から吸収液が抜き出されて、供給ライン 1 2 を介して電気分解装置 3 の第 1 室 3 a に供給される。

[0031] 電気分解装置 3 において直流電源 7 が陰極 5 及び陽極 6 間に電圧を印加すると、第 1 室 3 a では、二酸化炭素吸収還元溶液 2 に溶解する金属錯体の触媒作用により、下記半反応式 (A) 及び (B) のように一酸化炭素又はギ酸の少なくとも一方が生成する。一方、第 2 室 3 b では下記半反応式 (C) のように酸素が生成する。



[0032] 尚、半反応式 (A) 又は (B) のどちらか一方のみが生じることは稀であり、通常は両反応が同時に生じ、両反応の生じる割合が金属錯体の種類によって変化する。すなわち、使用される金属錯体の種類に応じて、一酸化炭素及びギ酸の生成割合が異なることになる。

[0033] 第 1 室 3 a で生成した一酸化炭素は、第 1 流出ライン 8 a を介して第 1 室 3 a から流出し、一酸化炭素を使用する設備又は一酸化炭素の貯蔵設備等に送られる。第 1 室 3 a で生成したギ酸は、二酸化炭素吸収還元溶液 2 と共に第 1 流出ライン 8 b を介して第 1 室 3 a から流出し、分離装置 1 0 において二酸化炭素吸収還元溶液 2 からギ酸が分離されて、ギ酸を使用する設備又はギ酸の貯蔵設備等に送られる。分離装置 1 0 においてギ酸が分離された二酸化炭素吸収還元溶液 2 は、戻りライン 1 1 を介して第 1 室 3 a に戻ることができる。第 2 室 3 b で生成した酸素は、第 2 流出ライン 9 を介して第 2 室 3 b から流出し、酸素を使用する設備又は酸素の貯蔵設備等に送られる。

[0034] ポンプ 1 8 によって、第 1 室 3 a 内の二酸化炭素吸収還元溶液 2 の一部が流出ライン 1 3 を介して第 1 室 3 a から流出する。流出ライン 1 3 を流通する二酸化炭素吸収還元溶液 2 は、吸収塔 1 4 に供給されて吸収塔 1 4 内を落下し、吸収液として吸収塔 1 4 内を上昇する燃焼ガスと気液接触する。

[0035] このように、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させることにより、金属錯体の析出を抑制することができる。これにより、二酸化炭素の還元効率を向上することができる。尚、このような金属錯体の析出を抑制できる作用効果については、次の実施例に基づいて説明する。

[0036] 図2に示される二酸化炭素吸収還元装置1では、吸収塔14において二酸化炭素を含むガスと吸収液とが気液接触することにより、吸収液が二酸化炭素を吸収する。二酸化炭素を吸収した吸収液は供給ライン12を介して再生塔21に供給される。再生塔21において、吸収液は熱交換器23で加熱されることで、二酸化炭素を放出する。放出された二酸化炭素は、圧縮機27によってガス供給ライン26を介して第1室3a内に供給される。第1室3内に供給された二酸化炭素の少なくとも一部は、二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解する。ある程度の量の二酸化炭素を二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解させた後、直流電源7が陰極5及び陽極6間に電圧を印加することにより、上述の原理によって、二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解した二酸化炭素が還元される。

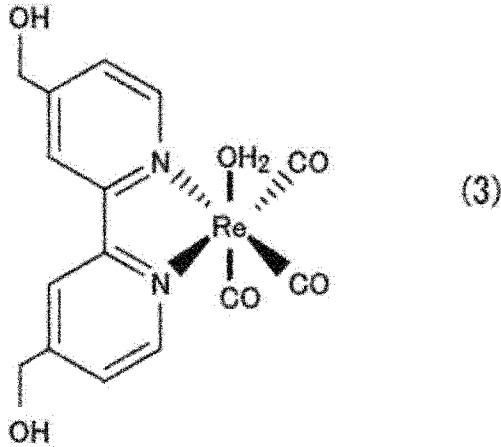
[0037] 図3に示される二酸化炭素吸収還元装置1では、膜分離装置30において、二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素が分離される。分離された二酸化炭素は、圧縮機27によってガス供給ライン26を介して第1室3a内に供給される。第1室3内に供給された二酸化炭素の少なくとも一部は、二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解する。ある程度の量の二酸化炭素を二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解させた後、直流電源7が陰極5及び陽極6間に電圧を印加することにより、上述の原理によって、二酸化炭素吸収還元溶液2に溶解した二酸化炭素が還元される。

## 実施例

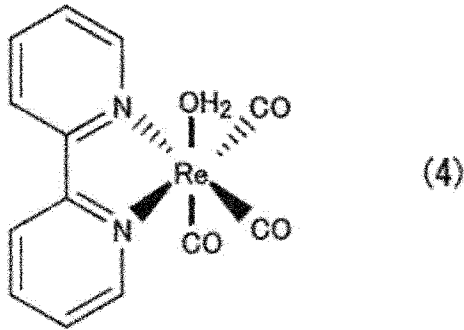
[0038] 下記金属錯体(3)及び(4)に対して、析出の有無を確かめる実験を行った。尚、金属錯体(3)は分子構造(1)に相当するが、金属錯体(4)は窒素原子含有複素環にヒドロキシアルキル基が含まれていないので、分子

構造（１）に相当しない。

[0039] [化3]



[0040] [化4]



[0041] 下記表 1 に示されるように、液体の各種有機化合物に金属錯体（３）を溶解させた実施例 1～5 と、金属錯体（４）を溶解させた比較例 1 及び 2 並びに金属錯体（３）を溶解させた比較例 3 とを、所定濃度の混合液、すなわち、水と水溶性溶媒との混合溶媒を準備して、各金属錯体を各実施例又は各比較例の目標濃度となるように添加し、スターラーで攪拌しながら、金属錯体の溶解可否を確認した。尚、実施例 1～5 及び比較例 1 には、水が *trace* 量含まれている。各溶液において金属錯体が全て溶解したことを確認した後、各溶液に二酸化炭素含有ガス（二酸化炭素濃度は 10 vol%）を吹き込み、錯体の析出の有無を確認した。

[0042]

[表1]

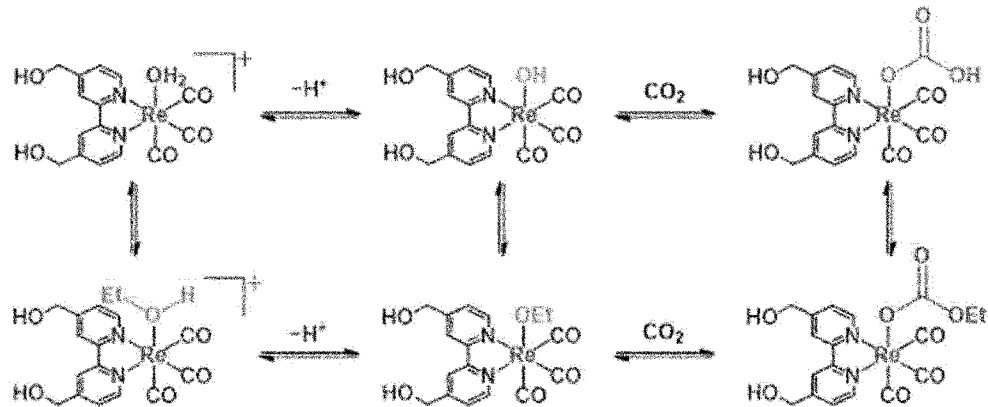
実施例／比較例	金属錯体 [濃度]	有機化合物 [濃度]	添加物 [濃度]	析出
実施例 1	(3) [1.5mM]	エタノール [10wt%]	—	無
実施例 2	(3) [1.5mM]	エタノール [10wt%]	硫酸ナトリウム [0.1M]	無
実施例 3	(3) [1.5mM]	エタノール [50wt%]	—	無
実施例 4	(3) [0.5mM]	トリエタノールアミン [30wt%]	硫酸ナトリウム [0.1M]	無
実施例 5	(3) [0.5mM]	モノエタノールアミン [30wt%]	硫酸ナトリウム [0.1M]	無
比較例 1	(4)	トリエタノールアミン [100wt%]	—	無
比較例 2	(4)	水のみ	—	有
比較例 3	(3)	水のみ	—	有

[0043] 実施例 1～5 では全て、金属錯体の析出は見られなかった。これに対し、水溶性の性質を有さない金属錯体 (4) を使用した比較例 1 では、有機化合物に水が混入しないことから、金属錯体の析出は見られなかったものの、有機化合物に水が混入し得る条件の比較例 2 では金属錯体の析出が見られた。しかも、比較例 2 は、金属錯体が析出しにくいように金属錯体の濃度を低くしたにもかかわらず金属錯体の析出が見られた。金属錯体 (3) を使用した実施例 3 では金属錯体の析出が見られた。これらの結果から、本開示の二酸化炭素吸収還元溶液を使用すれば、金属錯体の析出を抑制することができることがわかった。

[0044] 実施例 1 のように水及びエタノールが共存する条件下において、形成される各錯体の平衡反応により、Re を中心金属とする錯体は下記のように、合計 6 種類の錯体へと変化する。これにより、金属錯体の析出が抑制・防止できている。このメカニズムに基づくと、水及び水溶性溶媒が共存する条件下において、水溶性の性質を有する金属錯体を用いることで、金属錯体は析出することなく二酸化炭素を付加することができる。

[0045]

[化5]



[0046] 上記各実施形態に記載の内容は、例えば以下のように把握される。

[0047] [1] 一の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、

水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液(2)であって、

前記金属錯体は、

レニウム、マンガン、又は鉄のいずれかである中心金属と、

前記中心金属に配位する配位子と

を含み、

前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、前記2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、カルボキシ基又はヒドロキシ基を含む少なくとも1つの置換基を有する。

[0048] 本開示の二酸化炭素吸収還元溶液によれば、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させることにより、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0049] [2] 別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[1]の二酸化炭素吸収還元溶液であって、

前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、前記2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、少なくとも1つのヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基又はカルボキシ基である。

[0050] 中心金属に配位する配位子の窒素原子含有複素環の側鎖の末端にヒドロキシ基が存在することにより金属錯体が水溶性の性質を示すが、炭素鎖の炭素数が多くなると、金属錯体が水溶性の性質を示さなくなる。これに対し、上記 [2] の構成のように、ヒドロキシアルキル基がヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基又はカルボキシ基であれば、金属錯体が水溶性の性質を示すようになり、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0051] [3] 一の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、  
水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100 mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液であって、  
前記金属錯体は、  
ルテニウムと、  
ルテニウムに配位する配位子と  
を含み、  
前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含む。

[0052] 本開示の二酸化炭素吸収還元溶液によれば、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させることにより、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0053] [4] 別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[1]～[3]のいずれかの二酸化炭素吸収還元溶液であって、  
前記水溶性溶媒は、水酸基を有する有機化合物を含む液体である。

[0054] このような構成によれば、水溶性の金属錯体が混合溶媒中に溶解するので、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0055] [5] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[4]の二酸化炭素吸収還元溶液であって、  
前記有機化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、又は2-プロピルアルコールである。

[0056] このような構成によれば、水溶性の金属錯体が混合溶媒中に溶解するので

、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0057] [6] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[4] の二酸化炭素吸収還元溶液であって、

前記有機化合物はアルカノールアミンである。

[0058] このような構成によれば、二酸化炭素を吸収可能なアルカノールアミンを水溶性溶媒に使用することにより、二酸化炭素を効率的に還元することができる。

[0059] [7] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[1] ~ [6] のいずれかの二酸化炭素吸収還元溶液であって、

前記混合溶媒は、無機炭酸塩、無機水酸化物又は無機塩を含む。

[0060] このような構成によれば、混合溶媒に無機炭酸塩、無機水酸化物又は無機塩を添加することにより、電気分解による二酸化炭素吸収還元溶液中の二酸化炭素の還元反応を進行させるのに必要なイオン伝導度を維持することができる。

[0061] [8] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元溶液は、[1] ~ [7] のいずれかの二酸化炭素吸収還元溶液であって、

前記水溶性溶媒はアミノ酸を含む。

[0062] このような構成によれば、水溶性の金属錯体が混合溶媒中に溶解するので、金属錯体の析出を抑制することができる。

[0063] [9] 一の態様に係る二酸化炭素吸収還元装置は、

[1] ~ [8] のいずれかの二酸化炭素吸収還元溶液(2)を収容する電気分解装置(3)を備える。

[0064] 本開示の二酸化炭素吸収還元装置によれば、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させることにより、金属錯体の析出を抑制することができる。これにより、二酸化炭素の還元効率を向上することができる。

[0065] [10] 別の態様に係る二酸化炭素吸収還元装置は、[9] の二酸化炭素吸収還元装置であって、

二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収還元溶液を電気分解装置（３）内に供給するための供給ライン（１２）と、

前記電気分解装置（３）内から前記二酸化炭素吸収還元溶液（２）が流出する流出ライン（１３）とを備える。

[0066] このような構成によれば、二酸化炭素吸収還元を継続的に行うことができる。

[0067] [１１] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元装置は、[１０]の二酸化炭素吸収還元装置であって、

二酸化炭素を含むガスと前記二酸化炭素吸収還元溶液とを接触させて該二酸化炭素吸収還元溶液に二酸化炭素を吸収させる吸収塔（１４）をさらに備え、

前記吸収塔（１４）で二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収還元溶液は前記供給ライン（１２）を介して前記電気分解装置（３）内に供給され、前記流出ライン（１３）を介して前記電気分解装置（３）内から流出した前記二酸化炭素吸収還元溶液（２）は、前記吸収塔（１４）に供給されて前記ガスと接触する。

[0068] このような構成によれば、二酸化炭素を含むガスから回収した二酸化炭素を継続的に還元することができる。

[0069] [１２] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元装置は、[９]の二酸化炭素吸収還元装置であって、

二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置（２０）と、

前記二酸化炭素回収装置（２０）において回収された二酸化炭素を前記電気分解装置（３）に收容された前記二酸化炭素吸収還元溶液（２）に供給するガス供給ライン（２６）とを備える。

[0070] このような構成によれば、二酸化炭素を含むガスから回収した二酸化炭素

をバッチ式に還元することができる。

[0071] [13] さらに別の態様に係る二酸化炭素吸収還元装置は、[12]の二酸化炭素吸収還元装置であって、

前記二酸化炭素回収装置(20)は、

二酸化炭素を含む前記ガスと吸収液とを接触させて該吸収液に二酸化炭素を吸収させる吸収塔(14)と、

二酸化炭素を吸収した前記吸収液から二酸化炭素を放出する再生塔(21)と

を備え、

前記再生塔(21)で放出された二酸化炭素は前記ガス供給ライン(26)を介して前記電気分解装置(3)に收容された前記二酸化炭素吸収還元溶液(2)に供給される。

[0072] このような構成によれば、二酸化炭素を含むガスから回収した二酸化炭素をバッチ式に還元することができる。

[0073] [14]一の態様に係る二酸化炭素吸収還元方法は、

[1]～[8]のいずれかの二酸化炭素吸収還元溶液(2)に二酸化炭素を供給するステップと、

二酸化炭素を供給された前記二酸化炭素吸収還元溶液(2)を電気分解するステップと

を含む。

[0074] 本開示の二酸化炭素吸収還元方法によれば、水及び水溶性溶媒の混合溶媒に二酸化炭素吸収還元用の触媒としての水溶性の金属錯体を溶解させることにより、金属錯体の析出を抑制することができる。これにより、二酸化炭素の還元効率を向上することができる。

[0075] [15]別の態様に係る二酸化炭素吸収還元方法は、[14]の二酸化炭素吸収還元方法であって、

前記二酸化炭素吸収還元溶液(2)を電気分解することにより一酸化炭素又はギ酸の少なくとも一方が生成される。

[0076] このような方法によれば、二酸化炭素を還元して一酸化炭素又はギ酸の少なくとも一方を生成させることにより、二酸化炭素を有価物に変換して利用することができる。

### 符号の説明

- [0077] 1 二酸化炭素吸収還元装置  
2 二酸化炭素吸収還元溶液  
3 電気分解装置  
1 2 供給ライン  
1 3 流出ライン  
1 4 吸収塔  
2 0 二酸化炭素回収装置  
2 1 再生塔  
2 6 ガス供給ライン

## 請求の範囲

- [請求項1] 水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液であって、  
前記金属錯体は、  
レニウム、マンガン、又は鉄のいずれかである中心金属と、  
前記中心金属に配位する配位子と  
を含み、  
前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、前記2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、カルボキシ基又はヒドロキシ基を含む少なくとも1つの置換基を有する二酸化炭素吸収還元溶液。
- [請求項2] 前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含み、前記2つ以上の窒素原子含有複素環の少なくとも1つは、少なくとも1つのヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基又はカルボキシ基である、請求項1に記載の二酸化炭素吸収還元溶液。
- [請求項3] 水及び水溶性溶媒の混合溶媒中に0.01～100mMの金属錯体を含む二酸化炭素吸収還元溶液であって、  
前記金属錯体は、  
ルテニウムと、  
ルテニウムに配位する配位子と  
を含み、  
前記配位子は、2つ以上のカルボニル基及び2つ以上の窒素原子含有複素環を含む二酸化炭素吸収還元溶液。
- [請求項4] 前記水溶性溶媒は、水酸基を有する有機化合物を含む液体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収還元溶液。
- [請求項5] 前記有機化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、又は2-プロピルアルコールである、請求項4に

記載の二酸化炭素吸収還元溶液。

[請求項6] 前記有機化合物はアルカノールアミンである、請求項4に記載の二酸化炭素吸収還元溶液。

[請求項7] 前記混合溶媒は、無機炭酸塩、無機水酸化物又は無機塩を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収還元溶液。

[請求項8] 前記水溶性溶媒はアミノ酸を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収還元溶液。

[請求項9] 請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収還元溶液を収容する電気分解装置を備える二酸化炭素吸収還元装置。

[請求項10] 二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収還元溶液を電気分解装置内に供給するための供給ラインと、

前記電気分解装置内から前記二酸化炭素吸収還元溶液が流出する流出ラインと

を備える、請求項9に記載の二酸化炭素吸収還元装置。

[請求項11] 二酸化炭素を含むガスと前記二酸化炭素吸収還元溶液とを接触させて該二酸化炭素吸収還元溶液に二酸化炭素を吸収させる吸収塔をさらに備え、

前記吸収塔で二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収還元溶液は前記供給ラインを介して前記電気分解装置内に供給され、前記流出ラインを介して前記電気分解装置内から流出した前記二酸化炭素吸収還元溶液は、前記吸収塔に供給されて前記ガスと接触する、請求項10に記載の二酸化炭素吸収還元装置。

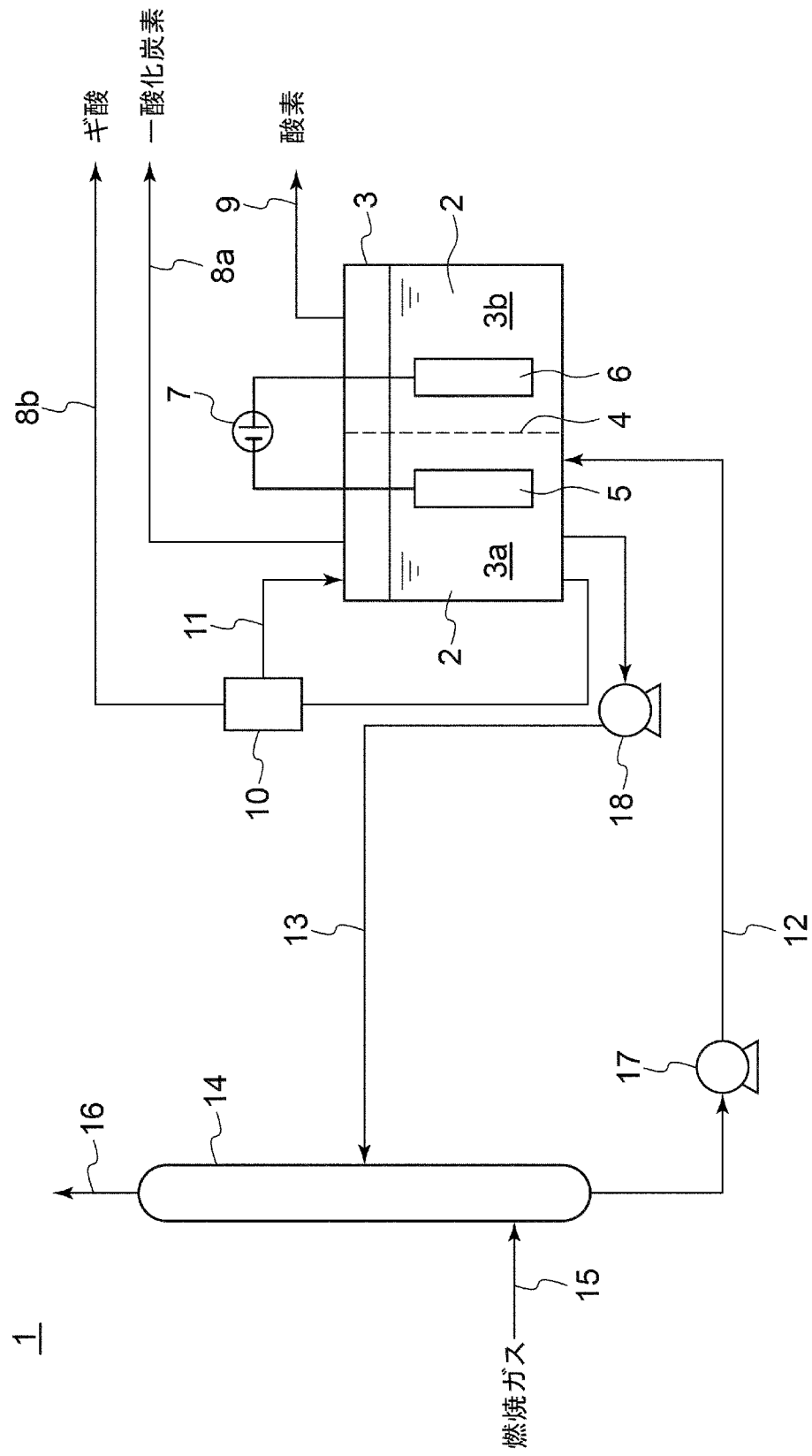
[請求項12] 二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、

前記二酸化炭素回収装置において回収された二酸化炭素を前記電気分解装置に収容された前記二酸化炭素吸収還元溶液に供給するガス供給ラインと

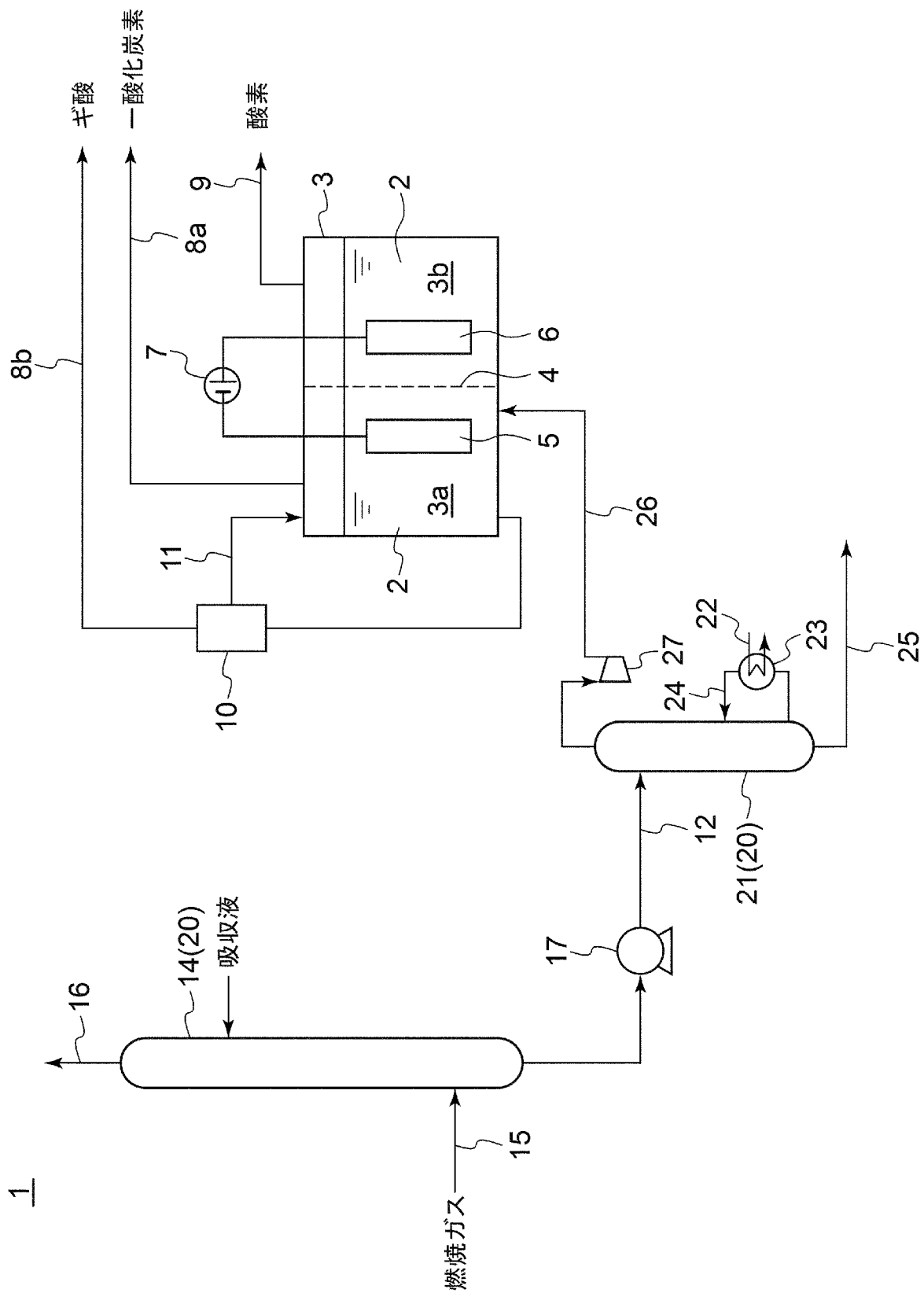
を備える、請求項9に記載の二酸化炭素吸収還元装置。

- [請求項13] 前記二酸化炭素回収装置は、  
二酸化炭素を含む前記ガスと吸収液とを接触させて該吸収液に二酸化炭素を吸収させる吸収塔と、  
二酸化炭素を吸収した前記吸収液から二酸化炭素を放出する再生塔と  
を備え、  
前記再生塔で放出された二酸化炭素は前記ガス供給ラインを介して前記電気分解装置に收容された前記二酸化炭素吸収還元溶液に供給される、請求項12に記載の二酸化炭素吸収還元装置。
- [請求項14] 請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収還元溶液に二酸化炭素を供給するステップと、  
二酸化炭素を供給された前記二酸化炭素吸収還元溶液を電気分解するステップと  
を含む二酸化炭素吸収還元方法。
- [請求項15] 前記二酸化炭素吸収還元溶液を電気分解することにより一酸化炭素又はギ酸の少なくとも一方が生成される、請求項14に記載の二酸化炭素吸収還元方法。

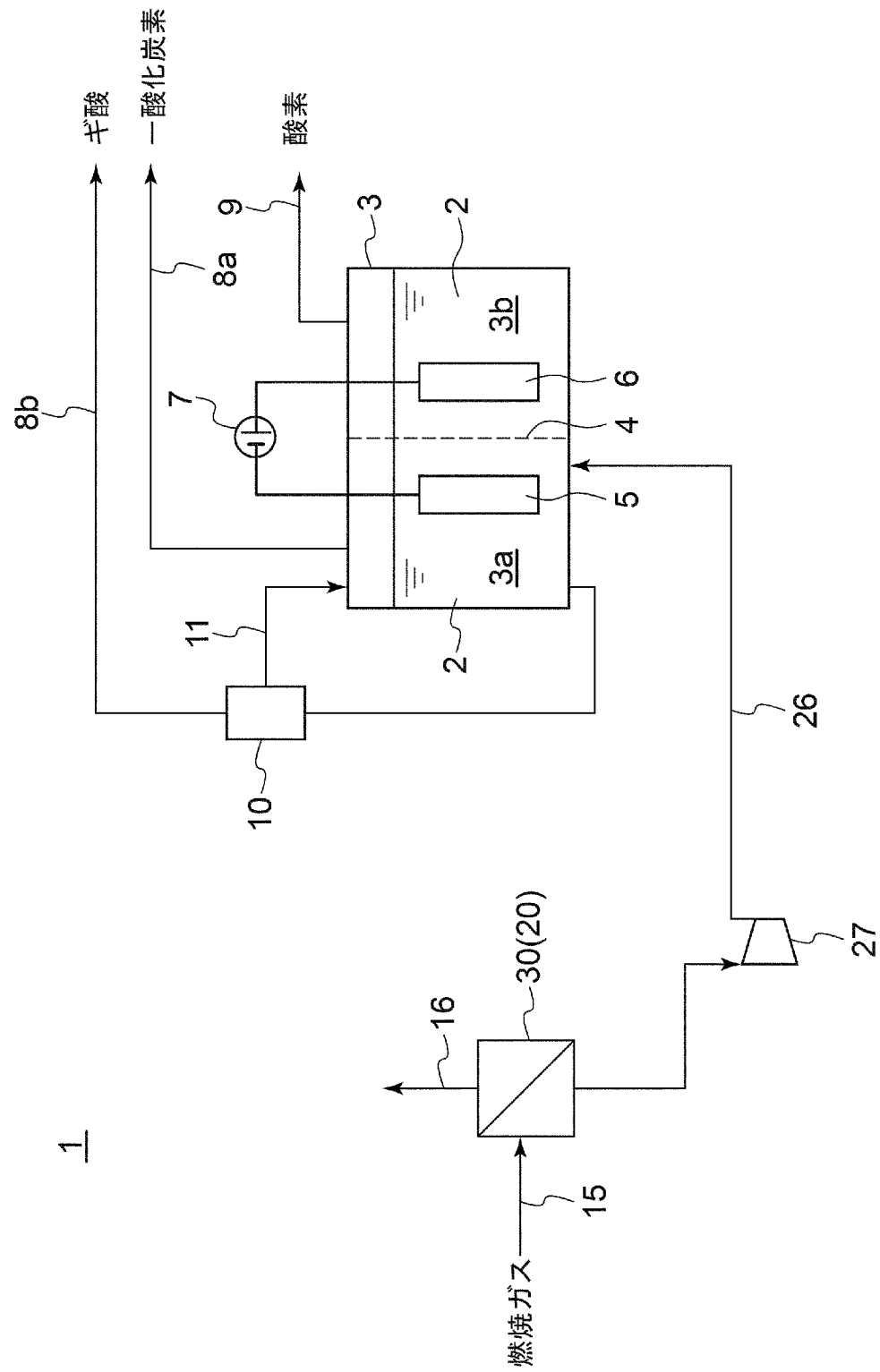
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030439

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><b>B01J 31/22</b>(2006.01)i; <b>B01D 53/14</b>(2006.01)i; <b>B01D 53/62</b>(2006.01)i; <b>B01D 53/78</b>(2006.01)i; <b>C01B 32/40</b>(2017.01)i; <b>C25B 1/23</b>(2021.01)i; <b>C25B 3/07</b>(2021.01)i; <b>C25B 3/26</b>(2021.01)i; <b>C25B 9/00</b>(2021.01)i            FI: B01J31/22 M; B01D53/14 210; B01D53/78; B01D53/14 220; C25B3/26; C25B1/23; C25B9/00 G; C25B9/00 Z; C25B3/07; C01B32/40; B01D53/62 ZAB</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-38/74; B01D53/14; B01D53/62; B01D53/78; C01B32/40; C25B1/00-15/08		
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) JSTPlus/JST7580/ JSTChina (JDreamIII);CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	NAKADA, Akinobu et al. Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium(I) Complex for CO <sub>2</sub> Reduction Using Water As an Electron Donor. ACS Catalysis. 2018, vol. 8, pages 354-363, Supporting Information, pages 1-4, DOI:10.1021/acscatal.7b03275 abstract, Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Coupled with Oxidation of Water, Bulk Electrolysis of CO <sub>2</sub> Reduction, fig. 4, 6, 7	1, 2, 4-15
Y	WALSH, James J. et al. Water-Soluble Manganese Complex for Selective Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction to CO. Organometallics. 2019, vol. 38, pages 1224-1229, DOI:10.1021/acs.organomet.8b00336 abstract, results and discussion, experimental section, fig. 2, 4, 5	1, 2, 4-15
Y	WO 2016/136433 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGCY.) 01 September 2016 (2016-09-01) claims 1, 5, 12, 16, paragraphs [0062], [0068]-[0079], fig. 1, 2	1-15
Y	JP 2018-510262 A (SIEMENS AG.) 12 April 2018 (2018-04-12) claims 1-4, paragraphs [0020], [0033], [0039], fig. 1	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>20 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/030439**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/074443 A1 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) paragraphs [0091]-[0093], fig. 1	12, 13
Y	JP 2005-40683 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) 17 February 2005 (2005-02-17) paragraphs [0021]-[0022], fig. 1, 2	12, 13

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

International application No.

**PCT/JP2022/030439**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/136433	A1	01 September 2016	US 2018/0050330 A1 claims 1, 5, 12, 16, paragraphs [0173], [0182]-[0196], fig. 1, 2 CN 107429410 A	
JP	2018-510262	A	12 April 2018	US 2018/0023198 A1 claims 1-4, paragraphs [0040], [0052]-[0054], [0064], fig. 1 WO 2016/128323 A1 EP 3234225 A1 CN 107208284 A	
WO	2018/074443	A1	26 April 2018	US 2021/0299609 A1 paragraphs [0137]-[0139], fig. 1	
JP	2005-40683	A	17 February 2005	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J 31/22(2006.01)i; B01D 53/14(2006.01)i; B01D 53/62(2006.01)i; B01D 53/78(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C25B 1/23(2021.01)i; C25B 3/07(2021.01)i; C25B 3/26(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i</p> <p>FI: B01J31/22 M; B01D53/14 210; B01D53/78; B01D53/14 220; C25B3/26; C25B1/23; C25B9/00 G; C25B9/00 Z; C25B3/07; C01B32/40; B01D53/62 ZAB</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J21/00-38/74; B01D53/14; B01D53/62; B01D53/78; C01B32/40; C25B1/00-15/08</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>1971-2022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> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580/ JSTChina (JDreamIII);CAplus/REGISTRY (STN)</p>			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													
<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 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>NAKADA, Akinobu, et al., Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium(I) Complex for CO<sub>2</sub> Reduction Using Water As an Electron Donor, ACS Catalysis, 2018, vol.8, p.354 -363, Supporting Information p.1-4, DOI:10.1021/acscatal.7b03275 ABSTRACT, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Coupled with Oxidation of Water, Bulk Electrolysis of CO<sub>2</sub> Reduction, Figure 4, 6, 7</td> <td>1, 2, 4-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WALSH, James J., et al., Water-Soluble Manganese Complex for Selective Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CO, Organometallics, 2019, vol.38, p.1224 -1229, DOI:10.1021/acs.organomet.8b00336 ABSTRACT, RESULTS AND DISCUSSION, EXPERIMENTAL SECTION, Figure 2, 4, 5</td> <td>1, 2, 4-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2016/136433 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 01.09.2016 (2016-09-01) 請求項1, 5, 12, 16, [0062], [0068]-[0079], 図1, 2</td> <td>1-15</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 請求項の番号	Y	NAKADA, Akinobu, et al., Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium(I) Complex for CO <sub>2</sub> Reduction Using Water As an Electron Donor, ACS Catalysis, 2018, vol.8, p.354 -363, Supporting Information p.1-4, DOI:10.1021/acscatal.7b03275 ABSTRACT, Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Coupled with Oxidation of Water, Bulk Electrolysis of CO <sub>2</sub> Reduction, Figure 4, 6, 7	1, 2, 4-15	Y	WALSH, James J., et al., Water-Soluble Manganese Complex for Selective Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction to CO, Organometallics, 2019, vol.38, p.1224 -1229, DOI:10.1021/acs.organomet.8b00336 ABSTRACT, RESULTS AND DISCUSSION, EXPERIMENTAL SECTION, Figure 2, 4, 5	1, 2, 4-15	Y	WO 2016/136433 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 01.09.2016 (2016-09-01) 請求項1, 5, 12, 16, [0062], [0068]-[0079], 図1, 2	1-15
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	NAKADA, Akinobu, et al., Selective Electrocatalysis of a Water-Soluble Rhenium(I) Complex for CO <sub>2</sub> Reduction Using Water As an Electron Donor, ACS Catalysis, 2018, vol.8, p.354 -363, Supporting Information p.1-4, DOI:10.1021/acscatal.7b03275 ABSTRACT, Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Coupled with Oxidation of Water, Bulk Electrolysis of CO <sub>2</sub> Reduction, Figure 4, 6, 7	1, 2, 4-15												
Y	WALSH, James J., et al., Water-Soluble Manganese Complex for Selective Electrocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction to CO, Organometallics, 2019, vol.38, p.1224 -1229, DOI:10.1021/acs.organomet.8b00336 ABSTRACT, RESULTS AND DISCUSSION, EXPERIMENTAL SECTION, Figure 2, 4, 5	1, 2, 4-15												
Y	WO 2016/136433 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 01.09.2016 (2016-09-01) 請求項1, 5, 12, 16, [0062], [0068]-[0079], 図1, 2	1-15												
<p><input checked="" 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。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.10.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>安齋 美佐子 4G 9439</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2018-510262 A (シーメンス アクチエンゲゼルシヤフト) 12.04.2018 (2018 - 04 - 12) 請求項1-4, [0020], [0033], [0039], 図1	1-15
Y	WO 2018/074443 A1 (三菱重工業株式会社) 26.04.2018 (2018 - 04 - 26) [0091]-[0093], 図1	12, 13
Y	JP 2005-40683 A (関西電力株式会社) 17.02.2005 (2005 - 02 - 17) [0021]-[0022], 図1, 2	12, 13

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/JP2022/030439

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/136433	A1	01.09.2016	US 2018/0050330 A1 請求項1, 5, 12, 16, [0173], [0182]-[0196], 図1, 2 CN 107429410 A	
JP	2018-510262	A	12.04.2018	US 2018/0023198 A1 請求項1-4, [0040], [0052]- [0054], [0064], 図1 WO 2016/128323 A1 EP 3234225 A1 CN 107208284 A	
WO	2018/074443	A1	26.04.2018	US 2021/0299609 A1 [0137]-[0139]], 図1	
JP	2005-40683	A	17.02.2005	(ファミリーなし)	