

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-527701
(P2017-527701A)

(43) 公表日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 5 B	1/00	(2006.01)	C 2 5 B	1/00		Z	4 K O 1 1	
C 2 5 B	13/08	(2006.01)	C 2 5 B	13/08	3 O 1		4 K O 2 1	
C 2 5 B	11/08	(2006.01)	C 2 5 B	11/08		Z		
C 2 5 B	3/04	(2006.01)	C 2 5 B	3/04				
C 2 5 B	9/00	(2006.01)	C 2 5 B	9/00		Z		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2017-531965 (P2017-531965)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月27日 (2015. 8. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月8日 (2017. 3. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/047198
 (87) 国際公開番号 W02016/039999
 (87) 国際公開日 平成28年3月17日 (2016. 3. 17)
 (31) 優先権主張番号 62/047, 108
 (32) 優先日 平成26年9月8日 (2014. 9. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

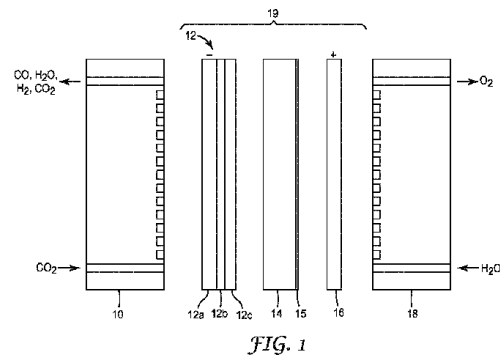
(54) 【発明の名称】 二酸化炭素電気分解装置用のイオン性ポリマー膜

(57) 【要約】

アノード、カソード、及びそれらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、この陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N - アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜を備えた電気化学デバイスを用意する工程と、

二酸化炭素を含む組成物をカソードに導入する工程と、

電気化学デバイスに電気エネルギーを適用して、二酸化炭素の電気化学的還元を行う工程とを含む、二酸化炭素の還元の方法が記載される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アノード、カソード、及びそれらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、前記陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N - アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜を備えた電気化学デバイスを用意する工程と、

二酸化炭素を含む組成物を前記カソードに導入する工程と、

前記電気化学デバイスに電気エネルギーを適用して、二酸化炭素の電気化学的還元を行う工程とを含む、二酸化炭素の電気化学的還元の方法。

10

【請求項 2】

前記グアニジニウム誘導体が、チオウロニウム、ウロニウム又はそれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 N - アルキル結合複素環式陽イオンが、N , N' - 二置換イミダゾリウム、1 , 2 , 3 - 三置換イミダゾリウム、N - 置換ピリジニウム、N - 置換イソキノリニウム、N - 二置換ピロリジニウム、又はそれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電気化学セルが液体電解質を実質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマー陰イオン交換膜が、前記陰イオン交換ポリマーと陽イオン交換ポリマーとのブレンドを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記ポリマー陰イオン交換膜が、陰イオン交換ポリマー層に隣接する陽イオン交換ポリマー層を備えたバイポーラ膜である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記カソードが、標準水素電極に対して、- 0 . 2 V 以下の負の電位で動作される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

(a) (i) アノード電極、(i i) カソード電極、及び(i i i) それらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、前記陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N - アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜、及び(i v) ポリマー陰イオン交換樹脂に対向した前記カソード電極に隣接するカソード流場を備えた、電気化学デバイスと、

30

(b) 前記カソード電極において二酸化炭素を還元するために、前記二酸化炭素を含む組成物を前記カソード流場に供給するよう構成されている、二酸化炭素投入口とを備えた、二酸化炭素を還元するためのシステム。

【請求項 9】

カソードと、

(i) ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陰イオン交換膜層、並びに(i i) ポリマー陽イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、

アノードとを備えた、二酸化炭素を電気化学的に還元するための物品。

40

【請求項 10】

カソードと、

(i) ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陽イオン交換膜層、並びに(i i) ポリマー陰イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、

アノードとを備えた、二酸化炭素を還元するための物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【0001】

二酸化炭素の電気化学デバイス用のポリマーイオン交換膜が開示される。

【背景技術】

【0002】

二酸化炭素(CO_2)は、地球温暖化及び気候変化において、主要な役割を果たす温室効果ガスである。大気中への CO_2 の排出を減少させるための、炭素隔離を含めた方法を見いだす多大な研究努力が、過去数十年間、費やされてきた。

【0003】

提案された解決策の1つは、化石燃料に基づく発電所、製鋼所、セメント工場などの高排出点源において CO_2 を捕捉すること、並びに枯渇油田及びガス田、未採掘炭層及び深部塩水帯水層中の地中に CO_2 を保管又は隔離することである。しかし、適切な地理的保管場所が欠如していること、又は高度に圧縮されたガスの局所的な地中での保管に対する一般市民の反対のどちらかが、この分離手立ての妨げになっているという、場所が多数存在している。

10

【0004】

一代替案は、捕捉 CO_2 を、高価値化学品の生産のための低コスト炭素供給原料として使用することである。 CO_2 を液状又は固体の炭素をベースとする化合物に変換することにより、環境中へのより多くの CO_2 温室効果ガスの放出を予防することができるか、又は少なくともかなり遅延することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0005】

添付の図面において、

【0006】

【図1】実施例1の電気化学セルの断面概略図である。

【0007】

【図2】実施例1の二酸化炭素電気分解装置に関する、電流密度対時間のプロットである。

【0008】

【図3】実施例1の二酸化炭素電気分解装置の排出ガス流のガスクロマトグラフィー測定のプロットである。

30

【0009】

【図4】実施例2の電気化学セルの断面概略図である。

【0010】

【図5】実施例2の二酸化炭素電気分解装置に関する、電圧対時間のプロットである。

【0011】

【図6】実施例2の二酸化炭素電気分解装置に関する、ガスクロマトグラフィーデータのプロットである。

【発明の概要】

【0012】

それほど高価でなく、より小型で、かつ/又は使用者により使いやすい、二酸化炭素の電気化学的還元用電気化学デバイス、すなわち、固体の、具体的には、ポリマーイオン交換膜である電解質物質を使用することによる、二酸化炭素の電気化学的還元用電気化学デバイスを特定することが望まれている。有利には、このポリマーイオン交換膜は、 CO_2 を電気化学的に CO に還元するための、過電圧の低下及び選択性の向上をもたらす。

40

【0013】

一態様では、(a)アノード、カソード、及びそれらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、この陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N-アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜を備えた電気化学デバイスを用意する工程と、(b)二酸化炭素を含む組成物をカソードに導入す

50

る工程と、(c)電気化学デバイスに電気エネルギーを適用して、二酸化炭素の電気化学的還元を行う工程とを含む、二酸化炭素の電気化学的還元の方法が記載される。

【0014】

別の態様では、(a)(i)アノード電極、(ii)カソード電極、及び(iii)それらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N-アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜、及び(iv)ポリマー陰イオン交換樹脂に対向したカソード電極に隣接するカソード流場を備えた電気化学デバイスと、(b)カソード電極において二酸化炭素を還元するために、二酸化炭素を含む組成物をカソード流場に供給するように構成されている、二酸化炭素投入口とを備えた、二酸化炭素を電気化学的に還元するためのシステムが記載される。

10

【0015】

更に別の態様では、(a)カソードと、(b)(i)ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陰イオン交換膜層、並びに(ii)ポリマー陽イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、(c)アノードとを備えた、二酸化炭素の電気化学的還元を行うための物品が記載される。

【0016】

更なる態様では、二酸化炭素の電気化学的還元を行うための物品は、(a)カソードと、(b)(i)ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陽イオン交換膜層、並びに(ii)ポリマー陰イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、(c)アノードとを備える。

20

【0017】

上記の概要は、各実施形態を記載することを意図するものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細はまた、以下の説明に記載される。他の特徴、目的及び利点は、本明細書及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書で使用する場合、用語

「a」、「an」、及び「the」は、互換的に使用され、1つ以上を意味する。

30

「及び/又は」は、明記されている場合の一方又は両方が起こり得ることを示すために使用され、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)及び(A又はB)を含む。

「イオン交換膜」は、イオン含有ポリマーが、通常、ほとんどポリ陽イオン又はポリ陰イオンのどちらか一方だけである、イオン含有ポリマー(イオン交換樹脂としても知られている)を含む膜である。このポリマーの帯電している官能基の対イオンは、通常、小さな水溶性イオンであり、この水溶性イオンは、特に、電場又は濃度勾配の影響下で、膜ポリマーマトリックスを移動することができる。

「ポリマー」とは、少なくとも10,000ダルトン、少なくとも25,000ダルトン、少なくとも50,000ダルトン、少なくとも100,000ダルトン、少なくとも300,000ダルトン、少なくとも500,000ダルトン、少なくとも750,000ダルトン、少なくとも1,000,000ダルトン、又は少なくとも1,500,000ダルトンにもなり、かつポリマーの早期ゲル形成を引き起こす程の高分子量ではない数平均分子量(Mn)を有するマクロ構造を指す。

40

「ポリマー主鎖」とは、このポリマーの主な連続鎖を指す。

本明細書ではまた、端点による範囲の列挙は、その範囲内に含まれるすべての数を含む(例えば、1~10は、1、4、9、16、25、36、49、64、81、100などを含む)。

【0019】

本明細書ではまた、「少なくとも1つの」の列挙は、1つ以上のすべての数を含む(例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など)。

50

【0020】

二酸化炭素の電気化学的還元用の電気化学デバイスは、カソード、アノード、及びそれらの間にある電解質物質を備えた膜電極アセンブリを備える。二酸化炭素電気分解装置では、カソードは、より負の電位を有する電極である。電解質物質は電気絶縁体として作用し、アノードとカソードを分離しており、かつイオン伝導体としても作用し、このことにより、イオンが両電極間を通過し、電気化学反応を維持することが可能となる。流場層は、通常、膜電極アセンブリの各側に配置されている。この流場層は、反応剤を送達するため、及び/又はデバイスから生成物を取り出すために使用される。還元は、一般に、二酸化炭素をカソード流場（すなわち、電気化学デバイスのカソード側に位置している流場）に導入し、反応剤（例えば、水又は水素ガス）をアノード流場に導入することにより行われる。水の場合、電気エネルギーにより、アノードにある水は酸化されてイオン（例えば、 H^+ 又は OH^- ）を生成し、このイオンは次に、電解質物質を通り抜けて、次に、カソードにある二酸化炭素の還元に関与し、例えば、一酸化炭素（ CO ）、水素（ H_2 ）及び水を形成する。

10

【0021】

従来、二酸化炭素の還元用の電気化学デバイス中で使用される電解質物質は、電解質塩（例えば、2モル濃度の塩化カリウム）、酸又は塩基を含有する水電解質溶液などの液体電解質物質を含む。時には、反応生成物が電極の反対側まで通り越すことを低減するため、液体電解質物質に加えて、電気化学セルをカソード部とアノード部に分離するために分離膜が使用され、こうして、セルの電気変換効率を改善する。典型的な分離膜は、E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) によって、商標名「NAFION」で販売されているものなどの、スルホン化テトラフルオロエチレンをベースとするフルオロポリマーを含むことができる。

20

【0022】

本開示は、ポリマー陰イオン交換膜を使用して、二酸化炭素を還元するための電気化学デバイスを対象とする。ポリマーイオン交換樹脂（液体電解質との対語）の使用により、液体の取り扱い、ポンプ及び配管作業を最少化し、これにより多くの場合、デバイスのサイズ及び資本コストが低減される。更に、従来の液体電解質に基づく電気化学セルでは、生成ガスの気泡を逃がすために、アノードとカソードとの間に十分な空間を維持すること、及び生成物の反応剤原料への戻しを引き起こし、これにより熱としてエネルギーを放出し、デバイスの変換効率を低下させることになる、生成ガスの対向電極への通り抜けを回避することを必要とするので、本開示のイオン交換膜の使用により、一層小型の電気化学デバイスを作製することができる。

30

【0023】

水素と酸素を水に変換して、電気及び熱を生成する燃料電池の分野では、ポリマー陽イオン交換膜は、イオンの輸送を可能にすると同時に、アノードとカソードを分離するために使用されてきた。こうした膜には、パーフルオロスルホン酸（perfluorosulfonic acid、PFSA）のポリマー又はコポリマーが挙げられる。例えば、E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) により商標名「NAFION」で販売されているPFSA物質である。しかし、他の陽イオンは、膜の表面内及び/又は表面上で、PFSAのスルホン酸基（ $-SO_3^-H^+$ ）のプロトンと交換することがあり、こうして膜のイオン伝導度を低下させ、その電気抵抗を増加させることが知られている。

40

【0024】

米国特許公開第2014/0093799号（Maselら）は、少なくとも1種の触媒活性元素及び少なくとも1つのヘルパー触媒（Helper Catalyst）を含む触媒混合物を開示している。触媒活性元素及びヘルパー触媒が一緒に使用されると、二酸化炭素の電気化学的変換に関する化学反応の速度及び/又は選択性が、ヘルパー触媒の非存在下で観察される速度よりも向上され得る。しかし、 CO_2 還元用のヘルパー触媒は、陽イオン基を含む。Maselらのヘルパー触媒の1つなどの陽イオンを、ポリマー陽イオン交換膜を

50

有する電気化学デバイスに添加すると、セル膜の抵抗を増加させて、経時的なセル効率を低下させることが予期され得る。例えば、ヘルパー触媒陽イオンは、上記の通り、膜中のプロトン交換して、プロトン移動を妨害し、プロトンの伝導度を低下させて、電気抵抗を増加させる。したがって、多量の非プロトン性陽イオンの存在を許容することができる、電気化学デバイスにおいて使用するためのポリマーイオン交換膜を提供することが有利になると思われる。

【0025】

本開示では、電気化学セルにおける特定の陽イオン性基を含むポリマー陰イオン交換膜の使用により、二酸化炭素の一酸化炭素への十分な還元を実現することができることが発見された。本開示は、酸化-還元(レドックス)反応によって、二酸化炭素(又は、その水和形態)を電気化学的に変換して、還元形態(又は、より低い酸化状態の形態)を形成させることを対象とする。

10

【0026】

本開示のポリマーイオン交換膜は固体であり、注がれても容易に流動しないこと、例えば、この交換膜は、周囲条件において、 10^{10} 、 10^{11} 、 10^{12} 又は 10^{13} パスカル秒さえも超える粘度を有することを意味する。一実施形態では、本開示の電気化学セルは、2つの電極間に液体電解質を実質的に含まず(すなわち、イオン交換膜の1重量%未満、0.5重量%未満、又は0.1重量%未満にもなる)、この液体電解質は、 10^0 、 10^1 、又は 10^2 パスカル秒もの粘度を有する。

20

【0027】

一実施形態では、ポリマーイオン交換膜は高密度であり、この交換膜が、連続した非多孔性フィルム又は層を形成することを意味する。

【0028】

別の実施形態では、ポリマーイオン交換樹脂は多孔性であり、これは、膜が膜の主表面の1つから反対側の主表面まで通過する開放経路を含み、これらの経路は、一部の溶媒和イオンが通過することを可能にするほど少なくとも十分に大きいことを意味する。例には、限外ろ過膜、ナノろ過膜、精密ろ過膜などに分類される膜が挙げられる。これらの膜は、通常、少なくとも0.02マイクロメートルの名目上の細孔径を有する。

【0029】

本開示のポリマー陰イオン交換膜は、イオン交換ポリマーを含んでおり、このポリマーは、グアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N-アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される正に帯電している基を含む。

30

【0030】

正に帯電している基は、ポリマー主鎖から離れたペンダント基として存在していてもよく、又はポリマー主鎖の一部であってもよい。陰イオン交換ポリマーは、少なくとも1つの正に帯電している基を含むが、より典型的には、1500以下、1200以下、1100以下、1050以下、1000以下、又は800以下にもなる当量(イオン性基1モルあたりのポリマーのグラム数)を占める。このポリマーは特に限定されない。適切なポリマー主鎖は、ビニル基、スチレン基、パーフルオロエチレン基、アクリレート基、エチレン基、プロピレン基、エポキシ基、ウレタン基、エステル基、及び当業者に公知の他の基のポリマー又はコポリマーを含むことができる。

40

【0031】

正に帯電している基は、チオウロニウム若しくはウロニウムなどのグアニジニウム又はグアニジニウム誘導体とすることができる。例示的な基には、チオウロニウムラジカルである $-S=C(NH_2)_2^+$ 、又は $-S=C(N(CH_3)_2)_2^+$ などの置換チオウロニウムラジカルが挙げられる。

【0032】

正に帯電している基は、N-アルキル結合複素環式陽イオンであってもよい。こうした基には、N, N'-二置換イミダゾリウム、1, 2, 3-三置換イミダゾリウム、N-置換ピリジニウム、N-置換イソキノリニウム及びN-二置換ピロリジニウムが挙げられる

50

。例示的な基には、 $1 - R_1 - 3 - R_2 -$ イミダゾリウム（式中、 R_1 は、形態 - $(CH_2)_m -$ のアルキルジラジカルを含むことができ、 $m = 0 \sim 8$ であり、 R_2 は、形態 - $(CH_2)_n CH_3$ のアルキルラジカルであり、 $n = 0 \sim 8$ である）が挙げられる。このアルキル基は、直鎖、分岐又は環式とすることができ、場合により、ヘテロ原子及びノ又は芳香族構造を含んでもよい。

【0033】

陰イオン交換膜は、当分野において公知の技法、例えば、陰イオン交換ポリマーを含む液状組成物をキャストして、乾燥し、場合により、アニーリングして膜を形成することにより、又は溶融ポリマーの押出成形により作製することができる。一実施形態では、陰イオン交換膜は、陰イオン交換ポリマーを含む液状組成物を吸収させて、次いで溶媒を除去して、機械的支持体の細孔内にポリマーが埋め込まれた、多孔性支持体を備えてもよい。場合により、このポリマーは、機械的支持体の細孔中で架橋され得る。場合により、この多孔性支持体にモノマーが吸収され、次に、このモノマーが重合及びノ又は架橋されて、機械的支持体の細孔内にポリマーが埋め込まれ得る。通常、多孔性支持体は非導電性である。通常、多孔性支持体はフルオロポリマーを含み、このフルオロポリマーは、延伸PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）など、通常、更にパーフルオロ化されている。他の例示的な多孔性支持体には、ファイバーガラス、ポリマーファイバー、ファイバーマット、有孔フィルム及び多孔性セラミックスが挙げられる。

10

【0034】

一実施形態では、少なくとも1つの正に帯電している基を含む陰イオン交換ポリマーに加えて、イオン交換膜は、少なくとも1つの負の帯電基を含む、陽イオン交換ポリマーを更に含む。この陽イオン交換ポリマーは、陰イオン交換ポリマーとブレンドされて、イオン交換膜を形成することができるか、又は陰イオン交換ポリマーを含む層に隣接している層となり、バイポーラ膜を形成することができる。

20

【0035】

一実施形態では、このバイポーラ膜は、2つの別個の層、すなわち陰イオン交換ポリマーを含む第1の層、及び陽イオン交換ポリマーを含む第2の層を備える。別の実施形態では、バイポーラ膜は厚さ方向を有しており、このバイポーラ膜の組成は、主に陽イオン交換ポリマーから主に陰イオン交換ポリマーへと勾配のある厚さ方向に沿って変わる。バイポーラ膜を用いた場合、陰イオン交換ポリマー、又は主に陰イオン交換ポリマーを含む層は、電気化学セルのカソードに面している。

30

【0036】

陽イオン交換ポリマーは、スルホン酸含有ポリマー、スルホニルイミド含有ポリマー、カルボン酸含有ポリマー、ホスホン酸含有ポリマー、トリスルホニルメチド酸含有ポリマー、又はそれらの組合せから選択されるポリマーである。一実施形態では、陽イオン交換ポリマーは、部分的にフッ素化されているか、又は完全にフッ素化されている。

【0037】

本開示のポリマー陰イオン交換膜は、90マイクロメートル未満、60マイクロメートル未満、又は30マイクロメートル未満にもなり、かつ100ナノメートルより大きな厚さを有する。一実施形態では、アノードとカソードとの間の距離は、90マイクロメートル未満、60マイクロメートル未満、又は30マイクロメートル未満しかなく、かつ100ナノメートルより長い。

40

【0038】

本開示のポリマー陰イオン交換膜は、アノード及びカソードである2つの電極間に配置されており、これらの電極は金属を含む。一部の実施形態では、電極は、触媒によりコーティングされているガス拡散層を含むガス拡散電極である。ガス拡散層は、当分野で公知であり、例えば、カーボン紙若しくは布、又は金属メッシュを含む。

【0039】

電極材料には、例えば、グラファイトカーボン、ガラス状カーボン、チタン、又は以下の「触媒活性元素」：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、M

50

o、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce、Nd、及びそれらの合金又は組合せのいずれかを挙げるができる。

【0040】

一実施形態では、本電気化学デバイスは、触媒活性なナノ粒子を含む。このナノ粒子は、米国特許第8,748,330号(Debera)に開示されている通り、カーボンナノチューブ又はナノ構造化薄膜(nanostructured thin film、NSTF)などの、カーボン粒子又はナノ構造化支持体上に担持することができる。

【0041】

一実施形態では、本電気化学デバイスは、ナノ構造化薄膜電極、ナノチューブ電極、多孔性スポンジ電極又は二次元の多結晶フィルム電極などの、表面積の広い触媒に基づく電極を備える。

【0042】

一実施形態では、本電気化学デバイスのカソードは、銀、金、銅又はそれらの組合せから選択される金属を含む。

【0043】

一実施形態では、本電気化学デバイスのアノードは、ルテニウム、イリジウム、白金、チタン又はそれらの組合せから選択される金属を含む。一実施形態では、本電気化学デバイスは白金を実質的に含んでおらず、これは、白金を0.1重量%未満、0.01重量%未満、又は0.001重量%未満しか含まないことを意味する。

【0044】

カソード、アノード及び/又はポリマー陰イオン交換膜は、個別の構成成分としてそれぞれ組み立てることができるか、又はポリマー陰イオン交換膜(又は、その一部)が、電極の一方若しくは両方、又はその一部と一緒に作製されるよう作製され得る。例えば、費用削減、及び一部の場合、性能を最大化するため、個々の構成成分又はその層は、これらの構成成分の一部が、薄層の作製中に支持体として作用することができるよう、十分に薄くてもよい。様々な構成成分又はその一部は、一緒に積層されて、構成成分の表面にインシチュ(in situ)で形成され得る、及び/又は構成成分上にコーティングされ得る。

【0045】

アノード、カソード及びポリマーイオン交換樹脂を備えた膜電極アセンブリは、2つの流場プレートの間に挟まれ、次に、各層が接触して、好ましくは隣接層と密に接触するよう一緒に保持される。

【0046】

本明細書で使用する場合、二酸化炭素投入物は、一実施形態では、二酸化炭素をその純粋な形態で含む組成物である。別の実施形態では、二酸化炭素を含む組成物は、二酸化炭素、及び HCO_3^- 及び/又は CO_3^{2-} を含む。一実施形態では、二酸化炭素を含む組成物は加湿されていることがあり、最大でも100%の相対湿度及び少なくとも1%の相対湿度を含む。一般に、二酸化炭素投入物に伴う水の存在により、炭酸塩及び重炭酸塩を含めた、二酸化炭素の水和形態が生成するであろう。代替として、一実施形態では、二酸化炭素を含む組成物は、加湿されていないことがある。

【0047】

二酸化炭素を含む組成物を電気化学的に還元するため、電気化学セルに電位が印加される。二酸化炭素の還元の場合、カソードは、標準水素電極に対して、 -0.2V 以下の負の電位、例えば -0.2 、 -0.5 、 -1.0 、 -1.5 、 -2.0 、 -2.5 、又は -3.0V より負の電位で動作される。

【0048】

理想的には、電気化学セルに印加される電位は、カーボンニュートラルなエネルギー源から発生され、このカーボンニュートラルエネルギー源は、エネルギー、特に電気エネルギーの源であり、エネルギー収集デバイス又は工程の通常操作の結果として、上記のエネルギー源からの、 CO_2 又は温室効果ガスの環境への正味の放出は本質的にない。例には

10

20

30

40

50

、太陽、風力、潮力、波力、地熱又は原子力が挙げられる。

【0049】

CO、水素(H₂)及び水に加えて、二酸化炭素の電気化学的還元によって生成する反応生成物には、HCO⁻、H₂CO、(HCO₂)⁻、H₂CO₂、CH₃OH、CH₄、C₂H₄、CH₃CH₂OH、CH₃COO⁻、CH₃COOH、C₂H₆、(COOH)₂又は(COO⁻)₂などの他の還元生成物を挙げることができる。触媒物質、陰イオン性膜材料、溶媒(存在する場合)及び還元電位などの、反応剤及び/又は反応パラメータを変えることによって、観察される反応生成物又はそれらの比は調節され得る。例えば、一実施形態では、反応生成物が生成する比は、カーボンニュートラルなエネルギー源からの電気エネルギーの利用度に基づいて調節することができる。一実施形態では、合成ガスが生成することがある。合成ガスは、一酸化炭素(CO)及び水素(H₂)、並びに時として二酸化炭素を含む混合物であり、より複雑な炭素をベースとする物質を合成するための供給原料として使用することができる。反応の一酸化炭素選択性は、反応生成物の総量(例えば、水素ガスと一酸化炭素)に対して、反応生成物中に存在している一酸化炭素の量を測定することによって定量することができる。一実施形態では、本開示の電気化学デバイスは、1、2、3、4、5、10、25、30、40、又は50%さえ超え、かつ100%未満である一酸化炭素選択性を有する。

10

【0050】

一実施形態では、本開示の方法は、カーボンニュートラルなエネルギー源からの電気エネルギーの利用度による、反応生成物の生成速度を調節する工程を更に含むことができる。この方法は、低コストの「廃棄CO₂」を高次エネルギーである、高価値化学品及び燃料に変換することにより、カーボンニュートラルな再生可能エネルギー、特に、風力及び太陽などの断続的な再生可能エネルギーを長期保存するために使用することができる。セルのバンク(bank)中の個々の電気分解装置セルを開始及び停止することにより、又は他には、反応生成物の総生産速度を調節することによって、利用可能なカーボンニュートラルな再生可能エネルギーの量は変動するので、電力供給網に接続した電気分解装置のバンクは、電気負荷を調節して、この供給網を安定化することが可能となり、こうして、断続的な再生可能エネルギー源の電力供給網への一層大きな統合化が可能になる。電気分解装置のセルのバンクを操作する、この「需要型制御」法により、高頻度の制御、ピークシェーピングなどの、電力供給網への様々な「補助的サービス」を提供することができる。この手法は、CO₂の温室効果ガス排出による地球温暖化及び海洋の酸性化を低減するばかりでなく、抽出、輸送、精製及び輸入を行わなければならない、新しい化石燃料の量も低減するという更なる利点を有する。燃料の現地生産(例えば、バイオマスのガス化あるいは発酵法に由来するCO₂に基づく)により、島などの、化石燃料源が限定されている地域にとって、エネルギーの独立性を高めることができる。

20

30

【0051】

一実施形態では、二酸化炭素を還元するための電気化学デバイスは、(a)カソードと、(b)(i)ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陰イオン交換膜層、並びに(ii)ポリマー陽イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、(c)アノードとを備えた、膜電極アセンブリであって、バイポーラ膜が、本明細書に開示されているポリマーイオン膜に限定されない、膜電極アセンブリを備えている。ポリマー陰イオン交換膜は、総合的な陰イオン交換特性を有しており、言いかえると、この膜は、陽イオン交換部位及び陰イオン交換部位も有することができるが、この膜は、より多くの陰イオン交換部位を有する。

40

【0052】

一実施形態では、二酸化炭素を還元するための電気化学デバイスは、(a)カソードと、(b)(i)ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陽イオン交換膜層、並びに(ii)ポリマー陰イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、(c)アノードとを備えた膜電極アセンブリであって、バイポーラ膜が、本明細書に開示されているポリマーイオン膜に限定されない、膜電極アセンブリを備えている。ポリマー

50

陽イオン交換膜は、総合的な陽イオン交換特性を有しており、言いかえると、この膜は、陰イオン交換部位及び陽イオン交換部位も有することができるが、この膜は、より多くの陽イオン交換部位を有する。

【0053】

本開示の例示的な実施形態は、以下の通りである：

【0054】

実施形態1。

アノード、カソード、及びそれらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、この陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N-アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜を備えた電気化学デバイスを用意する工程と、

二酸化炭素を含む組成物をカソードに導入する工程と、

電気化学デバイスに電気エネルギーを適用して、二酸化炭素の電気化学的還元を行う工程とを含む、二酸化炭素の電気化学的還元の方法。

【0055】

実施形態2。グアニジニウム誘導体が、チオウロニウム、ウロニウム又はそれらの組合せから選択される、請求項1に記載の方法。

【0056】

実施形態3。N-アルキル結合複素環式陽イオンが、N, N'-二置換イミダゾリウム、1, 2, 3-三置換イミダゾリウム、N-置換ピリジニウム、N-置換イソキノリニウム、N-二置換ピロリジニウム、又はそれらの組合せから選択される、実施形態1に記載の方法。

【0057】

実施形態4。電気化学セルが、液体電解質を実質的に含まない、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0058】

実施形態5。少なくとも1つの正に帯電している基が、陰イオン交換ポリマーのペンダント部分である、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0059】

実施形態6。少なくとも1つの正に帯電している基が、陰イオン交換ポリマーの主鎖の一部である、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0060】

実施形態7。ポリマー陰イオン交換膜が、陰イオン交換ポリマーと陽イオン交換ポリマーとのブレンドを含む、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0061】

実施形態8。ポリマー陰イオン交換膜が、陰イオン交換ポリマー層に隣接する陽イオン交換ポリマー層を備えたバイポーラ膜である、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0062】

実施形態9。陽イオン交換ポリマー層及び陰イオン交換ポリマー層が2つの個別の層である、実施形態8に記載の方法。

【0063】

実施形態10。バイポーラ膜が厚さ方向を有しており、このバイポーラ膜の組成が、主に陽イオン交換ポリマーから主に陰イオン交換ポリマーへと勾配のある厚さ方向に沿って変わる、実施形態8に記載の方法。

【0064】

実施形態11。陽イオン交換ポリマーが、スルホン酸含有ポリマー、スルホニルイミド含有ポリマー、カルボン酸含有ポリマー、ホスホン酸含有ポリマー、トリスルホニルメチド酸含有ポリマー、又はそれらの組合せから選択される、実施形態7~10のいずれか1

10

20

30

40

50

つに記載の方法。

【0065】

実施形態12。陽イオン交換ポリマーがフッ素化されている、実施形態11の方法。

【0066】

実施形態13。カソードが、銀、金、銅又はそれらの組合せから選択される金属を含む、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0067】

実施形態14。カソードが、標準水素電極に対して、 -0.2V 以下の負の電位で動作される、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0068】

実施形態15。アノードが、ルテニウム、イリジウム、白金、チタン又はそれらの組合せから選択される金属を含む、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0069】

実施形態16。電気化学デバイスが流場を更に備えた、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0070】

実施形態17。ポリマー陰イオン交換膜が、陰イオン交換ポリマーを吸収している多孔性支持体を備えた、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0071】

実施形態18。多孔性支持体が、ファイバーガラス、ポリマーファイバー、ファイバーマット、有孔フィルム、多孔性セラミックス及び延伸PTFEのうちの少なくとも1種を含む、実施形態17の方法。

【0072】

実施形態19。ポリマー陰イオン交換膜が高密度である、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0073】

実施形態20。ポリマー陰イオン交換膜が多孔性である、実施形態1～18のいずれか1つに記載の方法。

【0074】

実施形態21。この方法が2%を超える一酸化炭素選択性を有する、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0075】

実施形態22。電気化学デバイスが触媒活性ナノ粒子を含む、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0076】

実施形態23。電気化学デバイスが、ナノ構造化薄膜電極、コーティングされているナノチューブ電極、多孔性スポンジ電極又は二次元の多結晶フィルム電極などの、広域な作用面積の触媒活性を有する触媒系電極を備えた、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0077】

実施形態24。

(a) (i) アノード電極、(ii) カソード電極、及び(iii) それらの間にある、陰イオン交換ポリマーを含むポリマー陰イオン交換膜であって、陰イオン交換ポリマーがグアニジニウム、グアニジニウム誘導体、N-アルキル結合複素環式陽イオン又はそれらの組合せから選択される少なくとも1つの正に帯電している基を含む、ポリマー陰イオン交換膜、及び(iv) ポリマー陰イオン交換樹脂に対向したカソード電極に隣接するカソード流場を備えた電気化学デバイスと、

(b) カソード電極において二酸化炭素を還元するために、二酸化炭素を含む組成物をカソード流場に供給するよう構成されている、二酸化炭素投入口とを備えた、二酸化炭素を還元するためのシステム。

10

20

30

40

50

- 【0078】
実施形態25。アノードガス拡散層を更に備えた、実施形態24に記載のシステム。
- 【0079】
実施形態26。カソードガス拡散層を更に備えた、実施形態24～25のいずれか1つに記載のシステム。
- 【0080】
実施形態27。アノード流場を更に備えた、実施形態24～26のいずれか1つに記載のシステム。
- 【0081】
実施形態28。カソード流場を更に備えた、実施形態24～27のいずれか1つに記載のシステム。 10
- 【0082】
実施形態29。アノード電極に減極剤を供給するよう構成されている、アノード電極に接続されている減極剤源を更に備えた、実施形態24～28のいずれか1つに記載のシステム。
- 【0083】
実施形態30。
カソードと、
(i) ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陰イオン交換膜層、並びに(ii) ポリマー陽イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、
アノードとを備えた、二酸化炭素を電気化学的に還元するための物品。 20
- 【0084】
実施形態31。
カソードと、
(i) ポリマー陰イオン交換樹脂及びポリマー陽イオン交換樹脂を含むポリマー陽イオン交換膜層、並びに(ii) ポリマー陰イオン交換膜層を備えたバイポーラ膜と、
アノードとを備えた、二酸化炭素を還元するための物品。
(実施例)
- 【0085】
本開示の利点及び実施形態を以下の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、すべての百分率、割合、及び比率は、特に指示しない限り重量基準である。 30
- 【0086】
材料はすべて、特に明記されていないか又は明白でない場合、例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI又はAlfa Aesar; Ward Hill, MAから市販されているか、又は当分野で公知である。
- 【0087】
以下の実施例では、これらの略語が使用される：cm = センチメートル、min = 分、hr = 時、mA = ミリアンペア、mol = モル、mg = ミリグラム、mm = ミリメートル、μm = マイクロメートル、μM = マイクロモル濃度、V = ボルト及びwt = 重量。 40
- 【0088】
臭化1,3-エチルビニルイミダゾリウムモノマー(1,3-ethylvinylimidazolium bromide、EVI M - Br)の調製
- 【0089】
丸底フラスコ中、化学量論量の1-ビニルイミダゾール及び臭化エチルを溶媒：試薬が10：1の体積比のアセトニトリル(溶媒)と共に混合した。油浴を使用して、このフラスコを35に加熱した。反応全体を通じて、この溶液を一定で攪拌しながら、窒素ブランケット下で維持した。24時間の反応時間の後、ジエチルエーテルを使用して生成物を 50

沈殿させた。固体沈殿物を溶媒から分離し、24時間、真空オープン中で乾燥すると、淡茶色結晶が得られた。

【0090】

臭化1,3-ジビニルイミダゾリウムの調製

【0091】

丸底フラスコ中、化学量論量の1-ビニルイミダゾール及び3-プロモプロパンを溶媒：試薬が10：1の体積比のアセトニトリル（溶媒）と共に混合した。このフラスコを還流コンデンサに接続し、熱油浴を使用して、この混合物を24時間、70℃に加熱した。この溶液を窒素ガスブランケット下で維持し、反応全体を通じて、一定で攪拌した。得られた生成物をジエチルエーテル中で沈殿させて、遠心分離及び溶媒のデカンテーション後に、粘ちょうな暗赤オレンジ色液体が得られた。

10

【0092】

カソード膜アセンブリA

【0093】

カソード膜アセンブリは、カーボン紙ガス拡散層（製品名MB-30、Ballard Power Systems Inc. (Burnaby, BC, Canada)製）から始めて作製した。電子ビーム蒸着を使用して、1.75µmの銀の厚い層をカーボン紙の表面に堆積させて、Agがコーティングされているカーボン紙を作製した。

【0094】

溶媒として、80：20のメタノール：水の溶液を使用して、0.03モルのEVIM-Brを、5mol%（1.5µM）のパーフルオロスルホン酸（PFSA）（PFSAアイオノマー分散液、825当量、3M Co. (St. Paul, MN)から入手可能）及び10mol%（3µM）のジビニルベンゼン（架橋剤）と混合した。EVIM-Brの質量の2%の光開始剤（BASF (Ludwigshafen, Germany)から商標名「IRGACUR 2959」で入手可能）を加え、得られたスラリーをガラス製バイアルに移し、窒素流を使用して10分間、脱気し、次に、密封して、酸素の溶解を防止した。上記の透明ガラス製バイアルにUVランプ（Rayonet Photochemical Reactors, Branford, CT製のモデル番号RPR-100）を使用して、2537nmの波長を30分間、照射した。次に、合成したままのポリ電解質スラリーを、Agをコーティングしたカーボン紙（上記）の表面に30ミル（0.76mm）の厚さになるまでキャストした。次に、このキャストした紙をオープン（溶媒との使用に定格化されている）中、60℃で24時間、乾燥すると、カソード膜アセンブリAが形成され、これは、以下の層：カーボン紙／銀／重合EVIM-BrとPFSAを含む膜を備えている。

20

30

【0095】

カソード膜アセンブリB

【0096】

カソード膜アセンブリは、カーボン紙ガス拡散層（製品名H2315、Freudenberg FCCT SE&Co. KG (Weinheim, Germany)）から始めて作製した。電子ビーム蒸着を使用して、銀をカーボン紙の表面上に堆積し、14mg/cm²の特定の担持量にした。カソード膜アセンブリBは、以下の層：カーボン紙／銀を備えている。

40

【0097】

カソード膜アセンブリC

【0098】

カソード膜アセンブリは、カーボン紙ガス拡散層（製品名MB-30、Ballard Power Systems Inc. (Burnaby, BC, Canada)）から始めて作製した。電子ビーム蒸着を使用して、1.75µmの銀の厚い層をカーボン紙の表面に堆積させた。カソード膜アセンブリCは、次の層：カーボン紙／銀を備えている。

50

【0099】

実施例1

【0100】

図1を参照すると、以下の構成成分を電気化学セルに使用した：

【0101】

流場：外部の管に接続した必要な配管用金具と一緒にになった、流体/ガスを送達するための、機械加工されたサーペントインフローパターンを有するグラファイトのブロック (Poco Graphite, Inc., Decatur, TX) であり、10が、カソード流場である。

【0102】

カソード：カソード膜アセンブリAである12は、カーボン紙12a、銀層12b、及び重合EVIIM-BrとPFSA12cと含む膜を備える。

【0103】

アノード：アノード膜アセンブリは、以下の通り調製した：マイクロ構造化触媒の移送用基材は裏材上に形成した。マイクロ構造化触媒の移送用基材は、ペリレンレッドによりコーティングし、次いで、真空オープン中、270 でアニーリングすることによって、ナノ構造化薄膜 (NSTF) を形成した。得られたNSTFの表面に、イリジウムを標的とするDCマグネトロンスパッタリングによってイリジウム金属を堆積した。全イリジウムロード量は、 0.25 mg/cm^2 であった。次に、ロールラミネーター (Chem Instruments International Co., Fairfield, OH) を使用し、 350°F (177°C) の温度、1平方インチあたり150ポンドの圧力、及び1分あたり1.2フィートで、イリジウムをコーティングしたNSTF層を $24 \mu\text{m}$ の厚いPFSA膜 (825当量、3M Co. から入手可能) 上に直接、積層し、裏材を除去した。このアセンブリは、以下の層を含んでいた：PFSA層14/イリジウム層15。

【0104】

電気化学セルは、以下の通り調製した：カソード流場10はカーボン紙12aに接触しており、重合EVIIM-BrとPFSA12cとを備えた膜は、PFSA層14に接触している。イリジウム層15は、チタン製の多孔性ガス拡散層16に接触しており、この層はアノード流場18に接触している。

【0105】

組み立てられた電気化学セルを圧縮し、強化ボルトを使用して、最終的に組み立てられたデバイスを形成した。 25 cm^2 の試験用セルの1つのセル (Fuel Cell Technologies Inc., Albuquerque, NM、この場合、アノード側からのグラファイト流場を取り除いて、チタン製流場に置き換えている) により、複合集電体及び流体/ガス輸送チャンバが設けられている。二酸化炭素 (加湿されていない) をこの電気化学セルのカソード流場に供給した。このアセンブリは、適切な液体及びガスのチャンネルに接続し、次に、ポテンシオスタット (PAR263aポテンシオスタット、Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, TN) を使用して、一連の電気化学実験を行うことにより試験した。このポテンシオスタットは、 3.1 V の全セル電圧を含む一定電位モード (カソード電極とアノード電極との間の電位差として測定) で120分間、動作した。電流密度対時間を図2に示す。

【0106】

排出ガス流は、一酸化炭素 (CO)、水素 (H_2) 及び二酸化炭素 (CO_2) について分析した。電気分解装置のカソード流場からの排出ガス流は、ガス流中の水を回収するためのトラップに通した後、Agilent 7890Bガスクロマトグラフ (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) に導入した。 CO の%選択性は、

CO のモル% / (CO のモル% + H_2 のモル%) として算出される。

10

20

30

40

50

結果を図3に示す。主要生成物は、水の電気分解に由来する H_2 ガスであるが、生成物の最大20%が一酸化炭素であった。排出物の残りは、未反応 CO_2 であった。このアセンブリは、40分間の段階後に約18~20%の選択性で、COを安定的に生成することを示した。

【0107】

比較例1

【0108】

以下の構成成分を電気化学セルに使用した：

【0109】

カソード：カソード膜アセンブリB

10

【0110】

アノード：このアノード膜アセンブリは、スパッタ堆積によって、カーボン紙ガス拡散層(Freudenberg FCCT SE&Co. KG (Weinheim、ドイツ)製のH2315)上に、 3.5 mg/cm^2 の特定の担持量までルテニウムを堆積することにより製造した。

【0111】

イオン交換膜：イオン交換膜は、以下の通り調製した：ガラス製バイアル中で、40%の固体分のPFSAポリマー分散液(825当量、3M Co.から入手可能)からなる溶液を化学量論量(1:1のモル比)の1,3-エチルメチルイミダゾリウムクロリド(BASF, Ludwigshafen、ドイツ)と混合した。この混合物を音波照射して気泡を除き、剥離ライナー上に $25\text{ }\mu\text{m}$ (7ミル)の厚さまでキャストし、次に溶媒用に定格化されているオープン中で乾燥した。一旦、乾燥すると、得られた膜を剥離ライナーから取り除いた。

20

【0112】

実施例1に記載されている通り、膜電極アセンブリを組み立てて、試験した。手短に言えば、カソード膜アセンブリの銀層はイオン交換膜に接触しており、このイオン交換膜は、アノード膜アセンブリのルテニウム層に接触している。ポテンシオスタットは、3.1Vの全セル電圧を含む、一定電位モード(カソード電極とアノード電極との間の電位差として測定)で24時間、動作した。検出可能な唯一の生成物は、一酸化炭素のシグナルが検出されなかったため、水の電気分解に由来する H_2 ガスだけであった。排出物の残りは、未反応 CO_2 であった。膜内でブレンドされたイオン性液体は、動作中、デバイスから浸出し、GCに入らないようにいかなる液状生成物も捕捉するよう設計されたトラップ中に回収した。

30

【0113】

実施例2

【0114】

膜電極アセンブリは、以下の例外を含めて、実施例1に記載されている通り構成した：

【0115】

カソード膜アセンブリCをカソード膜アセンブリAの代わりに使用した。PFSA層及びイリジウム層を備えたアノード膜アセンブリは、以下に記載されている膜Zによって置き換えた。

40

【0116】

膜Zは、0.8マイクロメートルの細孔サイズ(名目上の孔径)を有する、不織布の7ミル(0.178mm)のナイロン-6,6基材であり、この基材は、アグマチン(AGM、1-(4-アミノブチル)グアニジン)モノマーの硫酸塩のグアニジニウム第四級アミン陽イオン性官能基と共有結合で連結されている。この膜は、グラフト部位を調製するために使用したプライマーモノマーが、米国特許公開第2012-0252091号(Rasmussenら)の実施例74に記載されているビニルジメチルアザラクトン(VDM)であったことを除いて、同じ特許出願の実施例100に記載されている、UVにより開始される重合により調製した。硫酸対イオンを元々含有している膜を1M KOH中

50

に24時間、浸漬し、硫酸イオンを水酸化物イオンに交換し、次に、脱イオン水により洗浄して、膜Zを形成した。

【0117】

膜電極アセンブリは、図4を参照して、以下の通り調製した：カソード流場20がカーボン紙22aに接触しており、カソード膜アセンブリCの銀層22bが、膜Zである23に接触しており、この膜Z23は、多孔性チタン製ガス拡散層26に接触しているルテニウム層に接触しており、このガス拡散層は、アノード流場28に接触している。

【0118】

膜電極アセンブリは、実施例1に記載されている通り組み立てて、試験し、このセルは、1mA/cm²の電流密度の一定電流モードで、240分間、動作した。全セル電圧対時間のプロットを図5に示す。電圧は、最初の20分間にわたって3.4Vの初期電圧に到達した後、240分の段階近くで、5Vを超えるまで、単調に増加し始め、この時点で、ソフトウェア内で設定した動作枠のために、実験を終了した。

10

【0119】

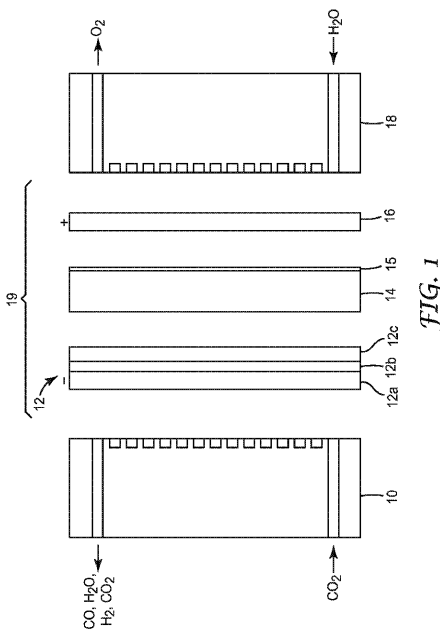
排出ガス流からの結果を図6に示す。主要生成物はH₂ガスであるが、生成物の最大30%が一酸化炭素であった。このデバイスは、最大240分間の段階まで約30%の選択性で、COを並外れて安定的に生成することを示した。

【0120】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願において説明された実施形態に限定されるべきではない。

20

【図1】



【図2】

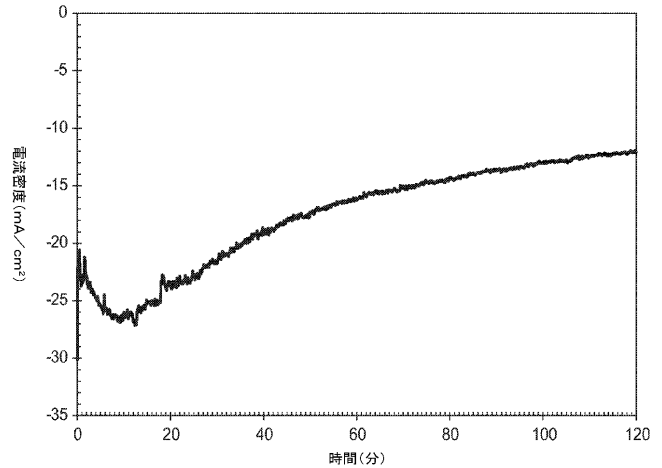


FIG. 2

【 図 3 】

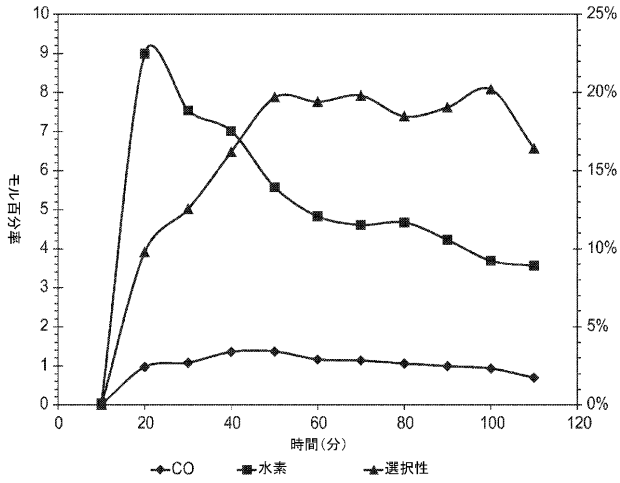


FIG. 3

【 図 4 】

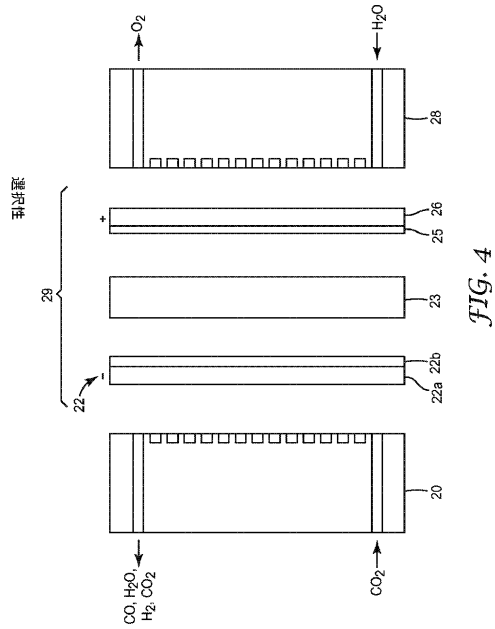


FIG. 4

【 図 5 】

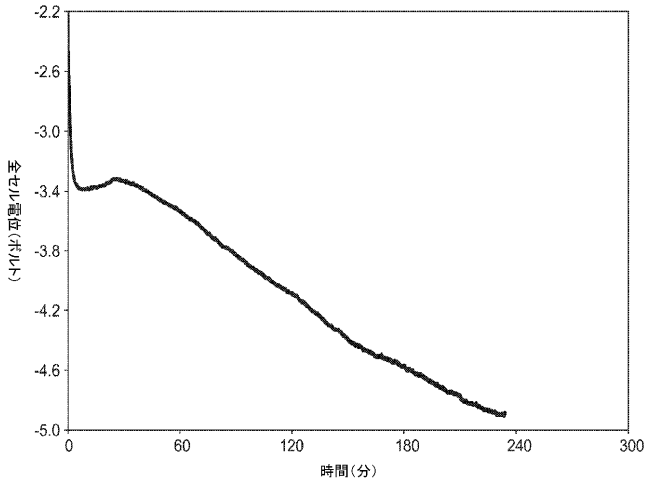


FIG. 5

【 図 6 】

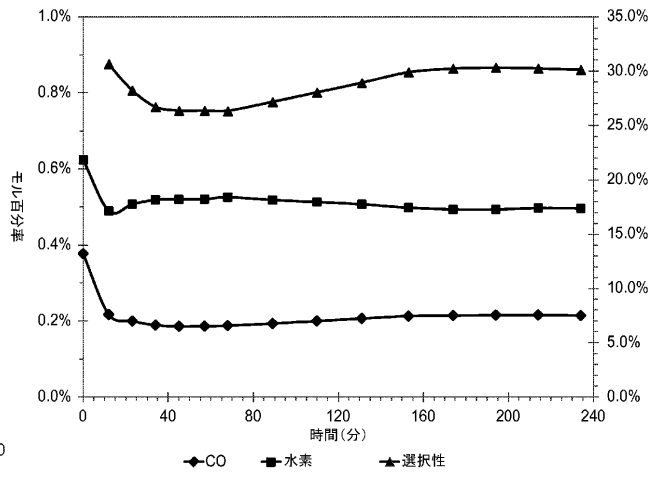




FIG. 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/047198
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 13/00(2006.01)i, C25B 13/04(2006.01)i, C25B 13/08(2006.01)i, C25B 1/00(2006.01)i, C25B 11/04(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) C25B 13/00; C25B 3/04; C25B 11/04; C25B 1/00; C25B 13/08; C25B 9/06; H01M 8/22; C25B 13/02; C25B 9/10; C25B 13/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eCOMPASS(KIPO internal) & Keywords:electrochemical, reduction, carbon dioxide, guanidium, imidazolium, anion exchange membrane, cation exchange membrane, bipolar membrane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013-0008800 A1 (LAKKARAJU, PRASAD et al.) 10 January 2013 See abstract; claims 1, 12; and figure 1A.	1-10
A	US 2014-0093799 A1 (DIOXIDE MATERIALS, INC.) 03 April 2014 See abstract; and claims 1, 15.	1-10
A	US 2013-0118911 A1 (LIQUID LIGHT, INC.) 16 May 2013 See abstract; claims 1, 12; and figure 1.	1-10
A	US 2010-0330435 A1 (NEMETH, KAROLY et al.) 30 December 2010 See paragraph [0036]; claim 8; and figure 2C.	1-10
A	CN 102912374 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06 February 2013 See abstract; claim 1; and figure 1.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 October 2015 (26.10.2015)		Date of mailing of the international search report 26 October 2015 (26.10.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/047198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0008800 A1	10/01/2013	AU 2012-278948 A1	16/01/2014
		CA 2839004 A1	10/01/2013
		CN 104024478 A	03/09/2014
		EP 2729600 A2	14/05/2014
		JP 2014-520959 A	25/08/2014
		KR 10-2014-0050037 A	28/04/2014
		US 2014-183038 A1	03/07/2014
		US 8658016 B2	25/02/2014
		WO 2013-006710 A2	10/01/2013
		WO 2013-006710 A3	08/05/2014
US 2014-0093799 A1	03/04/2014	CN 104822861 A	05/08/2015
		EP 2898120 A2	29/07/2015
		WO 2014-047661 A2	27/03/2014
		WO 2014-047661 A3	10/07/2014
US 2013-0118911 A1	16/05/2013	AU 2013-316029 A1	20/03/2014
		AU 2013-318500 A1	27/03/2014
		AU 2013-318501 A1	27/03/2014
		AU 2013-318502 A1	27/03/2014
		AU 2013-318506 A1	27/03/2014
		AU 2013-318507 A1	27/03/2014
		CA 2883127 A1	20/03/2014
		CA 2883367 A1	27/03/2014
		CA 2883437 A1	27/03/2014
		CA 2883744 A1	27/03/2014
		CA 2883748 A1	27/03/2014
		CA 2883752 A1	27/03/2014
		CA 2883900 A1	27/03/2014
		CA 2895253 A1	26/06/2014
		CN 104619886 A	13/05/2015
		CN 104640814 A	20/05/2015
		CN 104640815 A	20/05/2015
		CN 104640816 A	20/05/2015
		CN 104641019 A	20/05/2015
		CN 104641021 A	20/05/2015
		EP 2895642 A2	22/07/2015
		EP 2897899 A2	29/07/2015
		EP 2897907 A1	29/07/2015
		EP 2897908 A1	29/07/2015
		EP 2897910 A2	29/07/2015
		EP 2898117 A1	29/07/2015
		EP 2898118 A2	29/07/2015
		KR 10-2015-0055033 A	20/05/2015
		KR 10-2015-0056627 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056628 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056629 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056634 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056635 A	26/05/2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/047198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2013-0105304 A1	02/05/2013
		US 2013-0105330 A1	02/05/2013
		US 2013-0116474 A1	09/05/2013
		US 2013-0118909 A1	16/05/2013
		US 2013-0118910 A1	16/05/2013
		US 2013-0134048 A1	30/05/2013
		US 2013-0134049 A1	30/05/2013
		US 2013-0137898 A1	30/05/2013
		US 2013-0140187 A1	06/06/2013
		US 2013-0175181 A1	11/07/2013
		US 2013-0180863 A1	18/07/2013
		US 2014-158547 A1	12/06/2014
		US 8444844 B1	21/05/2013
		US 8641885 B2	04/02/2014
		US 8647493 B2	11/02/2014
		US 8691069 B2	08/04/2014
		US 8692019 B2	08/04/2014
		US 8821709 B2	02/09/2014
		US 8845875 B2	30/09/2014
		US 8845876 B2	30/09/2014
		US 8858777 B2	14/10/2014
		WO 2014-042781 A2	20/03/2014
		WO 2014-042781 A3	08/05/2014
		WO 2014-042782 A1	20/03/2014
		WO 2014-042783 A1	20/03/2014
		WO 2014-043651 A2	20/03/2014
		WO 2014-043651 A3	08/05/2014
		WO 2014-046790 A1	27/03/2014
		WO 2014-046791 A1	27/03/2014
		WO 2014-046792 A1	27/03/2014
		WO 2014-046793 A1	27/03/2014
		WO 2014-046794 A2	27/03/2014
		WO 2014-046794 A3	16/07/2015
		WO 2014-046795 A2	27/03/2014
		WO 2014-046795 A3	09/10/2014
		WO 2014-046796 A2	27/03/2014
		WO 2014-046796 A3	06/11/2014
		WO 2014-046797 A2	27/03/2014
		WO 2014-046797 A3	22/05/2014
		WO 2014-046798 A2	27/03/2014
		WO 2014-046798 A3	26/06/2014
		WO 2014-100828 A1	26/06/2014
		WO 2014-160529 A1	02/10/2014
US 2010-0330435 A1	30/12/2010	US 8389178 B2	05/03/2013
CN 102912374 A	06/02/2013	CN 102912374 B	22/04/2015

フロントページの続き

(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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 タイラー エス・マシューズ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 スティーブン ジェイ・ハムロック

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 マリーナ エム・カブラン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 クシシュトフ エー・レピンスキ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ショーン エム・ルオパ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

Fターム(参考) 4K011 AA68 DA11

4K021 AA01 AB25 BA02 BC01 CA08 CA09 DB05 DB11 DB16 DB19
DB20 DB21 DB31 DB36 DB38 DB43 DB53 DC15