(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-500009
(P2025-500009A)
(43)公表日　令和7年1月7日(2025.1.7)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
C01B 32/05 (2017.01)	C01B 32/05	4G146

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全32頁）

(21)出願番号	特願2024-527161(P2024-527161)
(86)(22)出願日	令和4年11月10日(2022.11.10)
(85)翻訳文提出日	令和6年7月4日(2024.7.4)
(86)国際出願番号	PCT/AU2022/051337
(87)国際公開番号	WO2023/081965
(87)国際公開日	令和5年5月19日(2023.5.19)
(31)優先権主張番号	2021903596
(32)優先日	令和3年11月10日(2021.11.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストラリア(AU)
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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
	最終頁に続く

(71)出願人	506018639 ロイヤル・メルボルン・インスティテュート・オブ・テクノロジー ＲＯＹＡＬ ＭＥＬＢＯＵＲＮＥ ＩＮＳＴＩＴＵＴＥ ＯＦ ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ オーストラリア、３０００ ビクトリア州、メルボルン、ラ・トローブ・ストリート、１２４
(74)代理人	100107456 弁理士　池田 成人
(74)代理人	100162352 弁理士　酒巻 順一郎
(74)代理人	100123995 弁理士　野田 雅一
(72)発明者	デーネケ， トーベン， ジョスト
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】　気体状酸化炭素を還元する方法

(57)【要約】
本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元する方法であって、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップであり、混合中、液体金属組成物が、液体キャリア中で液滴として分散されず、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成する、ステップを含む、方法を提供する。
【選択図】　図１

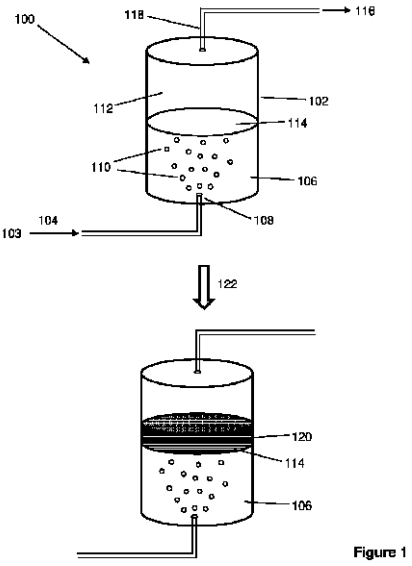

Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
気体状酸化炭素を炭素に還元する方法であって、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、前記気体と前記液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップであり、混合中、前記液体金属組成物が、液体キャリア中で液滴として分散されず、前記気体状酸化炭素が、前記液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成する、ステップを含む、方法。
【請求項２】
前記液体金属組成物が４００℃で液体である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記気体が、５００℃未満の反応温度で前記液体金属組成物と混合される、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記気体が、少なくとも２００℃の反応温度で前記液体金属組成物と混合される、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記炭素及び前記金属酸化物の形成に続くプロセスステップにおいて、前記金属酸化物を還元金属に再生するステップと、前記還元金属を前記液体金属組成物へ再利用するステップとを更に含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
金属酸化物を還元金属に再生する前記ステップが、前記金属酸化物の前記金属を電気化学的に還元し、前記還元金属を形成するステップを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記液体金属組成物から前記金属酸化物及び前記炭素を固体の混合物として分離するステップを更に含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記固体の混合物を液体抽出剤と接触させるステップ、前記金属酸化物を前記液体抽出剤に溶解するステップ、及び溶解した金属酸化物を含む前記液体抽出剤を前記炭素から分離するステップを更に含む、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記液体抽出剤が水性酸である、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
溶解した金属酸化物を含む前記液体抽出剤を電気化学的還元に付し、還元金属を形成するステップを更に含む、請求項８又は９に記載の方法。
【請求項１１】
前記気体が、前記液体金属組成物の液柱を含む反応器で前記液体金属組成物と混合され、前記炭素及び前記金属酸化物が、前記液柱の上面に移動する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記気体と前記液体金属組成物との間の動的界面を生成する前記ステップが、前記気体を前記液柱内を通る泡にするステップ及び／又は前記気体の存在下で、前記液柱を機械的に撹拌するステップを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記液体金属組成物が、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマス、水銀、カドミウム、鉛、アンチモン、タリウム、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含む、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記液体金属組成物がガリウムを含む、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記気体状酸化炭素が、前記液体金属組成物中の少なくともガリウムと反応し、炭素及

び酸化ガリウムを形成する、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記液体金属組成物が、Ｃｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｇｄ、及びＨｆからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金であり、前記気体状酸化炭素が、前記合金形成金属の少なくとも１つと反応し、炭素及び前記合金形成金属の酸化物を形成する、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記１以上の合金形成金属が鉄を含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
気体状酸化炭素を炭素に還元する化学ループプロセスであって、
気体状酸化炭素を含む前記気体を、液体金属組成物と、前記気体と前記液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップであり、前記気体状酸化炭素が、前記液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成するステップと；
前記液体金属組成物から前記金属酸化物を分離するステップと；
前記金属酸化物を還元金属に再生するステップと；
前記気体状酸化炭素との更なる化学量論的反応のために前記還元金属を前記液体金属組成物へ再利用するステップと、
を含む、化学ループプロセス。
【請求項１９】
気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムであって、
気体状酸化炭素を含む気体の供給源と；
液体金属組成物を含む反応器であり、前記供給源から前記気体を受け取り、前記気体と前記液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって前記気体を前記液体金属組成物と混合するように構成され、混合中、前記液体金属組成物が、液体キャリア中で液滴として分散されない、反応器と、
を含み、
使用時に、前記気体状酸化炭素が、前記液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物を形成する、システム。
【請求項２０】
前記反応器が、前記液体金属組成物の液柱を含み、使用時に、前記固体生成物が、前記液柱の上面に移動する、請求項１９に記載のシステム。
【請求項２１】
前記反応器が、前記気体を前記液柱内を通る泡にするステップ及び／又は前記気体の存在下で、前記液柱を機械的に撹拌するステップによって、前記気体を前記液体金属組成物と混合するように構成される、請求項２０に記載のシステム。
【請求項２２】
前記固体生成物中の前記炭素を前記金属酸化物から分離する炭素回収部を更に含み、
前記炭素回収部が、水性酸液体抽出剤に前記金属酸化物を溶解し、溶解した金属酸化物を含む前記液体抽出剤を前記炭素から分離するように構成される、請求項１９～２１のいずれか一項に記載のシステム。
【請求項２３】
前記金属酸化物の前記金属を還元し、還元金属を形成する金属還元部を更に含み、
前記反応器において、前記金属還元部からの前記還元金属を前記液体金属組成物に再利用するように構成される、請求項１９～２２のいずれか一項に記載のシステム。
【請求項２４】
前記金属還元部が、前記金属酸化物の前記金属を電気化学的に還元し、前記還元金属を形成するように構成される電気化学セルを含む、請求項２３に記載のシステム。
【請求項２５】

前記液体金属組成物が、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマス、水銀、カドミウム、鉛、アンチモン、タリウム、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含む、請求項１９～２４のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項２６】

前記液体金属組成物がガリウムを含む、請求項１９～２４のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項２７】

前記液体金属組成物が、Ｃｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｇｄ、及びＨｆからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金である、請求項１９～２６のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項２８】

気体状酸化炭素を炭素に還元する化学ループシステムであって、

気体状酸化炭素を含む気体の供給源と；

液体金属組成物を含む反応器であり、前記供給源から前記気体を受け取り、前記気体と前記液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって前記気体を前記液体金属組成物と混合するように構成され、使用時に、前記気体状酸化炭素が、前記液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物を形成する、反応器と；

前記液体金属組成物からの前記固体生成物の分離後、前記金属酸化物の前記金属を還元し、還元金属を形成する金属還元部と、

を含み、前記反応器において、前記金属還元部からの前記還元金属を前記液体金属組成物に再利用するように構成される、システム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

[優先権相互参照]

[1]本発明は、２０２１年１１月１０日に提出されたオーストラリア仮特許出願第２０２１９０３５９６号の優先権を主張し、その内容はこの参照によりこの明細書に組み込まれるものと理解されるべきである。

【０００２】

[技術分野]

[2]本発明は、二酸化炭素等の気体状酸化炭素を炭素に還元する方法に関する。方法は、気体状酸化炭素を含む気体を液体金属組成物と混合し、それにより気体状酸化炭素が液体金属組成物中の金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成するステップを含む。発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムにも関する。

【０００３】

[発明の背景]

[3]温室効果気体の排出削減が急務となっていることから、二酸化炭素を、固体炭素等の環境に優しく、潜在的に経済的価値のある生成物に変換する技術の開発が望まれている。しかしながら、二酸化炭素の炭素への直接的な分解は、この変換の望ましくない熱力学のため困難である。非常に安定した二酸化炭素分子の熱分解は、大量のエネルギー入力及び２０００Ｋを超える反応温度を必要とする。

【０００４】

[4]これまで、不均一触媒を使用して二酸化炭素分解反応に必要とされる反応温度を下げるための多大な努力がなされてきた。例えば、酸素欠乏の金属酸化物系触媒を使用する等、幾つかの進歩にもかかわらず、低い変換率、コークス化による固体触媒の急速な失活、及び触媒から固体炭素生成物を分離することの難しさのために、実用的実施は実現されていない。

【０００５】

[5]コークス化の影響を受けにくい液体金属は、これまで、二酸化炭素の炭素への触媒分解を促進するのに使用されてきた。Ｅｓｒａｆｉｌｚａｄｅｈにより、Ｎａｔｕｒｅ

Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ ２０１９，１０，８６５で報告されたように、電気触媒的アプローチでは、分子液体電解質に溶解した二酸化炭素を還元するために液体金属カソードが使用された。しかしながら、二酸化炭素の変換は、液体金属組成物に酸化を受けやすい金属（セリウム）を含め、液体金属カソード表面に蓄積した酸化された金属副生成物を電気化学的還元によって金属形態に継続的に再生することによってのみ得られることができた。

【０００６】

[6]Ｔａｎｇらにより、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．２０２１，２１０５７８９で報告されたように、別のアプローチでは、機械的エネルギーを使用して、溶解した二酸化炭素を含む分子液体に液体金属の液滴を分散し、液滴の表面で二酸化炭素を炭素に分解し、反応媒体中の固体共寄与体（ガリウム－銀ロッド）の存在に依存するトライボ電気化学的還元プロセスで液体金属液滴の表面に蓄積する金属酸化物副生成物を連続的に還元した。したがって、分散した液滴の表面にある成分は、反応器内で触媒系として作用し、二酸化炭素をｉｎ ｓｉｔｕで炭素と分子状酸素（O_2）に変換する。固体共寄与体又は連続的な機械的エネルギー入力（音波処理を介した）のいずれかがない場合、二酸化炭素の変換は得られなかった。

【０００７】

[7]これらのプロセスは理論的には興味深いが、二酸化炭素分解の実用的なプロセスは、電気触媒的反応メカニズム又はトライボ電気化学的反応メカニズムを駆動するのに十分な電気的エネルギー入力又は機械的エネルギー入力を必要としない単純な化学反応を伴うのが理想的であろう。このようなプロセスは、単純な化学反応器で実行でき、分子液体キャリアの必要性や酸化された副生成物を継続的に再生する要件によって制約されないプロセス条件下で操作できた。

【０００８】

[8]一酸化炭素は毒性気体であり、安全上の理由から多くの用途で気体流から除去する必要がある。一酸化炭素は二酸化炭素よりも反応性が高いため、この分子を処理するための広範囲の選択肢が利用可能である。それにもかかわらず、固体触媒や（トライボ）電気化学的に媒介された反応メカニズムの使用に関連した不活性化、分離、及びプロセスの複雑さの問題を回避する、一酸化炭素を炭素に変換する技術の開発も望ましいであろう。

【０００９】

[9]したがって、二酸化炭素や一酸化炭素等の気体状酸化炭素を炭素に還元して、上記の欠点の１以上を少なくとも部分的に解決するか、又は有用な代替手段を提供する方法が現在必要とされている。

【００１０】

[10]先行技術として付与されている本明細書における特許文献又はその他の事項への参照は、当該文献又は事項が既知であったこと、又は当該文献又は事項が含む情報がいずれかの請求項の優先日時点での共通一般知識の一部であったことを認めたものと解釈されるべきではない。

【００１１】

[発明の概要]

[11]本発明者らは、二酸化炭素及び一酸化炭素を含む気体状酸化炭素は、気体と液体金属組成物との間の動的界面が提供される条件下で、酸化炭素を含む気体を液体金属組成物、即ち溶融状態の還元金属又は金属合金組成物と接触させることによって、直接炭素に分解できることを発見した。したがって、液体金属組成物中に存在する金属元素は、酸化炭素と化学量論的に反応し、金属酸化物副生成物の形成を伴って固体炭素を生成する。

【００１２】

[12]液体相と気体相との間の動的界面は、気体を液体金属組成物内を通る泡にするステップ、気体の存在下で、液体金属組成物を機械的に撹拌するステップ、気体を通して液体金属組成物の液滴を噴霧するステップ等、任意の適した方法によって生成されることができる。いかなる理論にも限定されることを望まないが、このアプローチは、固体界面（

例えば、固体触媒）又は液体金属界面（例えば、液体金属カソード又は分散した液体金属液滴の比較的静的な表面）のいずれかに不活性化副生成物の蓄積に関連する問題が回避又は緩和されると提案されている。代わりに、新鮮な液体金属が常に純粋な液体－気体界面に曝露され、炭素及び金属酸化物を含む固体副生成物は自動的に遊離される。

【００１３】

[13]本明細書に開示されたアプローチは、固体触媒上における酸化炭素の触媒分解に関連する多くの困難を回避又は軽減する。第一に、このプロセスは液体金属組成物中の金属の化学量論的酸化を伴うため、触媒分解アプローチよりも熱力学的が顕著に有利である。実際、液体金属組成物を適切に選択することにより、炭素形成反応は発熱性である。したがって、対応する低融点金属組成物が使用される限り、４００℃未満等の穏やかな反応温度が適しており、幾つかの実施形態では、周囲温度で二酸化炭素を炭素に分解することさえ可能である。

【００１４】

[14]第二に、開示された方法は、典型的に、固体炭素に対して高度に選択的である。比較的低い反応温度が適しているため、一酸化炭素副生成物を生成する逆ブードア反応等の望ましくない競合反応を最小限に抑えるか、又は回避することができる。

【００１５】

[15]第三に、炭素形成反応は、コークス化の影響を受けやすい固体－気体界面又は固体－液体界面に依存しない。代わりに、反応は、液相中又は液体－気体界面でのいずれかで発生すると考えられている。したがって、プロセス中の炭素を含む固体生成物の形成は、急速な失活を引き起こすことはなく、安定した変換率を長期間にわたって維持できる。

【００１６】

[16]第四に、炭素及び金属酸化物の反応生成物は両方とも固体であり、一般には、液体金属組成物よりも顕著に低い密度を有するため、反応生成物は浮力があり、液体金属組成物の表面に自然に移動する。したがって、反応生成物は、液体金属組成物のバルク内の酸化炭素反応物の進行中の変換を妨げず、残留液体金属組成物から容易に分離できる。

【００１７】

[17]また、本明細書で開示されるアプローチは、液体金属における酸化炭素の電気触媒的分解又はトライボ電気化学的分解に関連する多くの困難を回避又は軽減する。第一に、触媒二酸化炭素分解を駆動する、又は反応副生成物をｉｎ　ｓｉｔｕで再生したりするのに十分な電気エネルギー入力又は機械エネルギー入力は必要ない。代わりに、このプロセスは、典型的に、自発的に、即ち気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成するために必要な僅かなエネルギーを除いて、エネルギー入力なしで進行する、単純な化学反応である。

【００１８】

[18]第二に、分散した液体金属相を運ぶため、又は二酸化炭素を溶解するために、分子液体又は他の非金属液体相等の液体キャリアの必要はない。代わりに、酸化炭素は、気体状形態で液体金属組成物と液体－気体界面で直接接触される。分子液体の要件がないことで、より広範囲のプロセス条件を使用することも可能とする。例えば、本明細書で開示されている方法は、多くの分子液体と容易に適合しない、例えば２００℃を超える高温で操作できる。

【００１９】

[19]本明細書に開示された方法の炭素形成反応は、二酸化炭素を炭素と二酸素（O_2）に直接変換する触媒アプローチとは対照的に、化学量論的反応である。しかしながら、金属酸化物副生成物は、任意選択で回収され、金属形態に還元され、液体金属組成物に再利用されてもよい。そのような実施形態では、プロセス全体は、別々の二酸化炭素分解及び金属酸化物還元ステップを含むため、液体金属組成物中の反応性金属が反応サイクルに関わるが、消費されない化学ループプロセスと考えられることができる。有利なことに、固体生成物処理（即ち、炭素形成）及び吸熱反応処理（即ち、金属酸化物再生）に関連する課題は分離されており、両方のステップを専用のプロセス部で別々に最適化されること

ができる。更に、金属酸化物の還元は、炭素生成物から分離した後に実行できるため、還元不可能な固体材料の存在によって金属の再生が妨げられることはない。

【００２０】

[20]第１の態様によれば、本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元する方法であって、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップであり、混合中、液体金属組成物は、液体キャリア中で液滴として分散されず、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成する、ステップを含む、方法を提供する。

【００２１】

[21]幾つかの実施形態では、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成するステップは、気体を液体金属組成物内を通る泡にするステップ、気体の存在下で、液体金属組成物を機械的に撹拌するステップ、及び気体を通して液体金属組成物の液滴を噴霧するステップからなる群から選択される少なくとも１つを含む。

【００２２】

[22]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、６００℃、４００℃、又は２００℃で、１００℃等で、例えば室温で、液体である。

【００２３】

[23]幾つかの実施形態では、気体は、６００℃未満、５００℃未満等の反応温度で、液体金属組成物と混合される。

【００２４】

[24]幾つかの実施形態では、気体は、４００℃未満の反応温度で液体金属組成物と混合される。

【００２５】

[25]幾つかの実施形態では、気体は、少なくとも２００℃の反応温度で液体金属組成物と混合される。

【００２６】

[26]幾つかの実施形態では、気体は、少なくとも０．１体積％、少なくとも１体積％等、例えば、少なくとも１０体積％の量で、気体状酸化炭素を含む。

【００２７】

[27]幾つかの実施形態では、方法は、炭素及び金属酸化物の形成に続くプロセスステップにおいて、金属酸化物を還元金属に再生するステップと、還元金属を液体金属組成物へ再利用するステップとを更に含む。金属酸化物を還元金属に再生するステップは、金属酸化物の金属を電気化学的に還元し、還元金属を形成するステップを含んでもよい。

【００２８】

[28]幾つかの実施形態では、方法は、液体金属組成物から炭素を分離するステップを更に含む。

【００２９】

[29]幾つかの実施形態では、方法は、液体金属組成物から金属酸化物を分離するステップを更に含む。

【００３０】

[30]幾つかの実施形態では、金属酸化物及び炭素は、固体の混合物として、液体金属組成物から分離される。方法は、金属酸化物から混合物中の炭素を分離するステップを更に含んでもよい。金属酸化物から混合物中の炭素を分離するステップは、固体の混合物を、水性酸等の液体抽出剤と接触させるステップ、金属酸化物を液体抽出剤に溶解するステップ、及び溶解した金属酸化物を含む液体抽出剤を炭素から分離するステップを含んでもよい。方法は、溶解した金属酸化物を含む液体抽出剤を電気化学的還元に付し、還元金属を形成するステップを更に含んでもよい。

【００３１】

[31]幾つかの実施形態では、炭素及び金属酸化物は、濾過によって、液体金属組成物

から分離される。
【００３２】
[32]したがって、化学ループモードで操作する第１の態様の実施形態では、方法は、液体金属組成物から金属酸化物を分離するステップと；金属酸化物を還元金属に再生するステップと；気体状酸化炭素との更なる化学量論的反応のために還元金属を液体金属組成物へ再利用するステップと、を含む。
【００３３】
[33]幾つかの実施形態では、気体は、液体金属組成物の液柱を含む反応器で液体金属組成物と混合される。気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成するステップは、気体を液柱内を通る泡にするステップ及び／又は気体の存在下で、液柱を機械的に撹拌するステップを含んでもよい。炭素及び金属酸化物は、液柱の上面に移動することができる。
【００３４】
[34]幾つかの実施形態では、液体金属組成物が、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマス、水銀、カドミウム、鉛、アンチモン、タリウム、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含む。
【００３５】
[35]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、ガリウムを含む。液体金属組成物は、ガリウムとインジウムとの二元合金等のガリウムとインジウムとの合金、例えば、共晶ガリウム－インジウム（ＥＧａＩｎ）であってもよい。気体状酸化炭素は、液体金属組成物中の少なくともガリウムと反応し、炭素及び酸化ガリウムを形成することができる。
【００３６】
[36]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、鉄、アルミニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、イットリウム、ニオブ、モリブデン、バリウム、ガドリニウム、及びハフニウムからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金である。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、Ｃｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｇｄ、及びＨｆからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金である。１以上の合金形成金属は、１０重量％未満の量で存在することができる。
【００３７】
[37]幾つかの実施形態では、気体状酸化炭素が、合金形成金属の少なくとも１つと反応し、炭素及び合金形成金属の酸化物を形成する。
【００３８】
[38]幾つかの実施形態では、１以上の合金形成金属は、鉄を含み、１０重量％未満の量で存在することができる。
【００３９】
[39]幾つかの実施形態では、気体状酸化炭素は、二酸化炭素を含む。
【００４０】
[40]幾つかの実施形態では、気体状酸化炭素は、少なくとも９０％、少なくとも９５％等、例えば実質的に１００％の選択性で炭素に還元される。
【００４１】
[41]幾つかの実施形態では、炭素は、黒鉛状炭素を含む。
【００４２】
[42]第２の態様によれば、本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元する化学ループプロセスであって、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップであり、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成するステップと；液体金属組成物から金属酸化物を分離するステップと；金属酸化物を還元金属に再生するステップと；気体状酸化炭素との更なる化学量論的反応のために還元金属を液体金属組成物へ再利用するステップと、を含む、プロセスを提供する。

【００４３】
[43]液体金属組成物は、典型的に、混合中、液体キャリア中で液滴として分散されない。第２の態様の様々な実施形態は、一般には、第１の態様の実施形態の文脈において本明細書に開示される特徴を含み得ることが理解されるであろう。
【００４４】
[44]第３の態様によれば、本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムであって、気体状酸化炭素を含む気体の供給源と；液体金属組成物を含む反応器であり、供給源から気体を受け取り、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって気体を液体金属組成物と混合するように構成され、混合中、液体金属組成物が、液体キャリア中で液滴として分散されない、反応器と、を含み、使用において、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物を形成する、システムを提供する。
【００４５】
[45]幾つかの実施形態では、反応器は、気体を液体金属組成物内を通る泡にするステップ、気体の存在下で、液体金属組成物を機械的に撹拌するステップ、及び気体を通して液体金属組成物の液滴を噴霧するステップからなる群から選択される少なくとも１つによって、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成するように構成される。
【００４６】
[46]幾つかの実施形態では、反応器は、液体金属組成物の液柱を含み、使用において、固体生成物が、液柱の上面に移動する。反応器は、気体を液柱内を通る泡にするステップ及び／又は気体の存在下で、液柱を機械的に撹拌するステップによって、気体を液体金属組成物と混合するように構成されてもよい。
【００４７】
[47]幾つかの実施形態では、システムは、液体金属組成物から固体生成物を分離する固体－液体分離器を更に含む。固体－液体分離器は、フィルターを含んでもよい。
【００４８】
[48]幾つかの実施形態では、システムは、固体生成物中の炭素を金属酸化物から分離する炭素回収部を更に含む。炭素回収部は、固体－液体分離器から固体生成物を受け取ることができる。炭素回収部は、水性酸等の液体抽出剤に金属酸化物を溶解し、溶解した金属酸化物を含む液体抽出剤を炭素から分離するように構成されてもよい。
【００４９】
[49]幾つかの実施形態では、システムは、金属酸化物の金属を還元し、還元金属を形成する金属還元部を更に含む。金属還元部は、還元のために、溶解した金属酸化物を含む液体抽出剤を炭素回収部から受け取ることができる。システムは、反応器において、金属還元部からの還元金属を液体金属組成物に再利用するように構成されてもよい。金属還元部は、金属酸化物の金属を電気化学的に還元し、還元金属を形成するように構成される電気化学セルを含んでもよい。
【００５０】
[50]したがって、化学ループモードにおいて操作するのに好適な第３の態様の実施形態では、システムは、液体金属組成物からの固体生成物の分離後、金属酸化物の金属を還元し、還元金属を形成する金属還元部を含み、システムが、反応器において、金属還元部からの還元金属を液体金属組成物に再利用するように構成される。
【００５１】
[51]幾つかの実施形態では、液体金属組成物が、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマス、水銀、カドミウム、鉛、アンチモン、タリウム、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含む。
【００５２】
[52]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、ガリウムを含む。液体金属組成物は、ガリウムとインジウムとの二元合金等のガリウムとインジウムとの合金、例えば、共晶ガリウム－インジウム（ＥＧａＩｎ）であってもよい。

【００５３】
[53]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、鉄、アルミニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、イットリウム、ニオブ、モリブデン、バリウム、ガドリニウム、及びハフニウムからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金である。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、Ｃｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｇｄ、及びＨｆからなる群から選択される１以上の合金形成金属を含む合金である。１以上の合金形成金属は、１０重量％未満の量で存在することができる。
【００５４】
[54]幾つかの実施形態では、１以上の合金形成金属は、鉄を含み、１０重量％未満の量で存在することができる。
【００５５】
[55]第４の態様によれば、本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元する化学ループシステムであって、気体状酸化炭素を含む気体の供給源と；液体金属組成物を含む反応器であり、供給源から気体を受け取り、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって気体を液体金属組成物と混合するように構成され、使用において、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物を形成する、反応器と；液体金属組成物からの固体生成物の分離後、金属酸化物の金属を還元し、還元金属を形成する金属還元部と、を含み、反応器において、金属還元部からの還元金属を液体金属組成物に再利用するように構成される、システムを提供する。
【００５６】
[56]液体金属組成物は、典型的に、混合中、液体キャリア中で液滴として分散されない。第４の態様の様々な実施形態は、一般には、第３の態様の実施形態の文脈において本明細書に開示される特徴を含み得ることが理解されるであろう。
【００５７】
[57]明細書（請求項を含む）において「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」、及び「含んでいる（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語が使用されている場合、それらは記載された特徴、整数、ステップ、又は構成要素を特定するものとして解釈されるが、１以上の他の特徴、整数、ステップ、又は構成要素、或いはそれらのグループの存在を排除するものではない。
【００５８】
[58]本発明の更なる態様は、本発明の詳細な説明において以下に示される。
【００５９】
[59]本発明の実施形態は、添付の図面を参照して例示のみを目的として本明細書で説明される。
【図面の簡単な説明】
【００６０】
【図１】図１は、本発明の幾つかの実施形態に従って、気体状酸化炭素を炭素に還元するための、液体金属組成物を含む気泡塔反応器を含むシステムの概略図である。
【図２】図２は、本発明の幾つかの実施形態に従って、反応器内の、金属酸化物副生成物の、再生及び液体金属組成物への再利用を含む、気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムのブロックフロー図である。
【図３】図３は、本発明の幾つかの実施形態に従って、液体金属組成物中の犠牲金属還元剤を使用する気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムのブロックフロー図である。
【図４】図４は、実施例で使用した実験室規模の気泡塔反応器システムを概略的に示す。
【図５】図５は、実施例２において、CO_2を含む気体を２００℃のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって得られた炭素生成速度を示すグラフである。
【図６】図６は、実施例３において、CO_2を含む気体を２００℃の液体ガリウムのカラ

ム内を通る泡にすることによって得られたCO_2を含む気体を泡立てることによって得られた炭素生成速度及び炭素選択性を示すグラフである。
【図７】図７は、実施例４において、CO_2を含む気体を１００℃～５００℃の様々な温度のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって得られた炭素生成速度及び炭素選択性を示すグラフである。
【図８】図８は、実施例４において、CO_2を含む気体を１００℃～５００℃の様々な温度のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって実行される炭素分解反応のアレニウスプロットである。
【図９】図９は、実施例５において、CO_2の曝露前後のＥＧａＩｎ液体金属の表面で得られたＧａ　３ｄ領域のＸＰＳスペクトルを示す。
【図１０】図１０は、実施例５において、CO_2の曝露前後のＥＧａＩｎ液体金属の表面で得られたＣ　１ｓ領域のＸＰＳスペクトルを示す。
【図１１】図１１は、実施例６で測定された、ＥＧａＩｎ液体金属で二酸化炭素を分解することによって生成された黒鉛状炭素生成物のラマンスペクトルを示す。
【図１２】図１２は、実施例７において、ＣＯ又はCO_2を含む気体を２００℃のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって得られる炭素生成速度を比較したグラフである。
【図１３】図１３は、実施例８において、鉄添加剤の有無のそれぞれにおいて、CO_2を含む気体を２００℃のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって得られる炭素生成速度を比較したグラフである。
【図１４】図１４は、実施例９において、様々な合金金属の有無のそれぞれにおいて、CO_2を含む気体を２００℃又は４００℃のＥＧａＩｎ液体金属のカラム内を通る泡にすることによって得られる炭素生成速度を比較したグラフである。
【図１５】図１５は、二酸化炭素と接触して炭素を生成した後の５重量％の鉄を含むＥＧａＩｎ液体金属のＸ線回折スペクトルを示し、実施例９で測定された$FeGa_3$金属間合金の存在を示す。
【図１６】図１６は、実施例１０でCO_2への曝露後、合金鉄を含むＥＧａＩｎ液体金属の表面で得られたＦｅ　２ｐ領域のＸＰＳスペクトルを示す。
【図１７】図１７は、実施例９で測定された、Ga^{3+}イオンを含む水性酸溶液の電気還元によって得られた電流電位応答曲線を、金属イオンを含まない同等の酸性溶液と比較したグラフである。
【００６１】
［詳細な説明］
［77］本発明は、気体状酸化炭素、即ち二酸化炭素又は一酸化炭素を元素状炭素に還元する方法に関する。方法は、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップを含む。このような条件下では、気体状酸化炭素は、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物副生成物を形成する。
【００６２】
気体状酸化炭素を含む気体
［78］液体金属組成物と混合される気体は、二酸化炭素、一酸化炭素、又は二酸化炭素と一酸化炭素の混合物を含んでもよい気体状酸化炭素を含む。気体状酸化炭素は、任意の量、例えば少なくとも０．１体積％、又は少なくとも１体積％、例えば少なくとも１０体積％の量で存在することができる。幾つかの実施形態では、気体は、主に、例えば５０体積％を超える気体状酸化炭素である、又は実質的に完全に気体状酸化炭素で構成される。
【００６３】
［79］気体は、他の気体成分、例えば二窒素（N_2）やアルゴン等の不活性気体を含んでもよい。気体の供給源によっては、二水素（H_2）、低分子量炭化水素（メタン、エタン、エチレン等）、メタノール、エタノール、酢酸、H_2S、SO_x、NO_x、H_2O等の他の分子も存在することができる。幾つかの実施形態では、気体は、液体金属組成物と

優先的に反応する可能性のある二酸素（O_2）を殆ど又は全く含まない。幾つかの実施形態では、気体は、１体積％未満、好ましくは０．１体積％未満のO_2を含む。幾つかの実施形態では、気体は、１体積％未満、好ましくは０．１体積％未満のH_2Oを含む。幾つかの実施形態では、気体は、O_2又はH_2Oを含まない。

【００６４】

液体金属組成物

[80]気体状酸化炭素を含む気体は、液体金属組成物と混合される。本明細書において使用されるように、液体金属組成物とは、溶融状態における１以上の金属（即ち、金属元素）を含む金属組成物を指す。液体金属組成物は、単一の金属元素を含む純粋液体金属（ＰＬＭ）と、一般には、複数の金属元素を含む合金液体金属（ＡＬＭ）の両方を含む。固体金属と同様に、液体金属組成物は金属結合によって特徴付けられる。溶融状態の金属原子は、金属組成物の大部分を通じて共有される電子雲に電子を提供し、正に帯電した金属イオンを取り囲み、金属結合を形成する。非局在化電子は、電界、熱エネルギー、及び光と自由に相互作用することができるため、格子構造が存在しないにもかかわらず、液体金属組成物に高い電気伝導性及び熱伝導性をもたらす。

【００６５】

[81]本開示の液体金属組成物は、多くの一般的な金属よりも低い温度で、溶融状態で存在することができる。したがって、気体状酸化炭素を炭素に変換するのに好ましい反応温度で使用することができる。したがって、幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、６００℃又は５００℃で液体であり、即ち、その融点はそれぞれ６００℃又は５００℃未満である。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、４００℃又は２００℃で液体である。幾つかの実施形態では、二酸化炭素変換に好ましい温度範囲である２００℃～４００℃の全ての温度で液体である。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、１００℃又は室温（即ち、約２０℃）で液体である。このような非常に低い融点を有する金属組成物は、酸化炭素との反応には必要ではないが、凝固のリスクを低減して取り扱うことができるという追加の利点を有する。

【００６６】

[82]様々な化学処理及び熱伝達用途で、低融点液体金属の範囲が報告されている。原則として、このような金属組成物は気体状酸化炭素と反応する金属を少なくとも１つ含む、又はそのような金属元素が溶解できるという要件を条件として、本方法での使用に適している。これまでに報告されている純粋液体金属は、ガリウム（T_{melt}＝２９．８℃）、インジウム（T_{melt}＝１５６．８℃）、スズ（T_{melt}＝２３１．９℃）、ビスマス（T_{melt}＝２７１．４℃）、及び水銀（T_{melt}＝－３３．８℃）が挙げられる。亜鉛（T_{melt}＝４１９．５℃）等の高融点金属元素も適していることがある。低融点合金液体金属の非限定的な例としては、共晶ガリウム－インジウム（ＥＧａＩｎ）（T_{melt}＝１５．０℃）及び共晶ガリウム－インジウム－スズ（ガリンスタン）（T_{melt}＝１３．２℃；T_{freeze}＝－１９．０℃）が挙げられる。

【００６７】

[83]幾つかの実施形態では、液体金属組成物が、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマス、水銀、カドミウム、鉛、アンチモン、タリウム、及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含む。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、ガリウムを含む。ガリウムは、その低融点及び低毒性のため、特に適していると考えられる。更に、発明者らは、液体金属組成物中の元素ガリウムが、低い反応温度であっても、気体状酸化炭素と反応して炭素及び酸化ガリウムを形成することを実験により示した。液体金属組成物は、純粋なガリウム又はガリウム合金であってもよい。幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、ガリウム及びインジウムを含む合金、例えば、共晶ガリウム－インジウム（ＥＧａＩｎ）等のガリウム及びインジウムの二元合金である。

【００６８】

[84]液体金属組成物は、気体状酸化炭素と化学量論的に反応して炭素及び金属酸化物を形成する少なくとも１つの金属を含む。この反応性金属は、液体金属組成物の低融点金

属成分として存在することができる。例えば、ガリウムは、その低融点特性と気体状酸化炭素との反応性の両方のために有用である。或いは、反応性金属は、特に気体状酸化炭素との反応性のために液体金属組成物に溶解される合金形成金属であってもよい。例えばガリウムと比較して、二酸化炭素と優先的に反応する適切な金属の一例は、セリウム（Ｃｅ）である。実験結果に基づくと、鉄（Ｆｅ）及びアルミニウム（Ａｌ）もガリウムの存在下で酸化炭素によって酸化されると考えられる。より一般には、計算された反応エンタルピーに基づいて、液体金属組成物中に存在する場合に二酸化炭素と反応すると予想される金属の範囲には、Ｃｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｇｄ、及びＨｆを含む。

【００６９】

[85]幾つかの実施形態では、液体金属組成物は、１以上の合金形成金属と組み合わせた１以上の低融点金属を含む合金である。合金形成金属は、例えば反応性金属として作用することにより、又は酸化炭素と他の金属との反応を触媒することにより、気体状二酸化炭素の炭素への分解を促進するために含まれることができる。幾つかの実施形態では、合金形成金属は、鉄、アルミニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、イットリウム、ニオブ、モリブデン、バリウム、ガドリニウム、及びハフニウムからなる群から選択される。合金形成金属は、液体金属組成物の微量成分として、例えば１０重量％未満、約５重量％未満、又は２重量％未満の量で存在することができる。これは、典型的には、融点を許容できないほど上昇させることなく、液体金属組成物中の合金形成金属の溶解を可能にするために必要である。

【００７０】

[86]幾つかの実施形態では、１以上の合金形成金属は、鉄、アルミニウム、又はセリウム、適切には鉄を含み、好ましくは１０重量％未満、例えば約５重量％以下の量である。発明者らは、実験により、ＥＧａＩｎに約５重量％の量の鉄を添加すると、鉄を含まないＥＧａＩｎと比較して炭素形成速度が約２倍になることを見出した。いかなる理論にも限定されることを望まないが、鉄は、ガリウムと比較して優先的に酸化されるため、及び／又は鉄がガリウムの酸化を触媒するため、より高い反応率が得られると提案される。

【００７１】

[87]液体金属組成物の低融点金属成分と比較して、気体状酸化炭素によって優先的に酸化される合金形成金属の使用は、幾つかのシナリオにおいて金属添加物を犠牲還元剤として使用する機会を提供することができる。金属添加物は、液体金属組成物に溶解し、酸化炭素によって金属酸化物形態に酸化され、プロセスから除去される。有利なことに、液体金属組成物中の低融点金属のインベントリーは、このように枯渇せず、犠牲金属添加物は必要に応じて補充することができる。これは、スクラップ鉄等の低コストの供給源から得られることができる鉄等の金属にとって魅力的な選択肢となり得る。

【００７２】

[88]或いは、後程詳しく説明されるように、金属と気体状酸化炭素との化学量論的反応によって生成された金属酸化物は、回収され、再生され、液体金属組成物に再利用するための還元金属を形成する。したがって、このような化学ループプロセスでは、金属は、消費されない。

【００７３】

[89]使用中、液体金属組成物は、単相液体として存在することができる。しかしながら、金属組成物全体が実質的に液体の性質を有する限り、液体金属組成物が金属間相等の固体成分を含むことも排除されない。

【００７４】

動的界面を介した混合

[90]本開示の方法には、気体状酸化炭素を含む気体を、液体金属組成物と、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって混合するステップを含む。したがって、気体状酸化炭素は、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応

して、炭素及び金属酸化物を形成する。

【００７５】

[91]本明細書で使用されるように、気体と液体金属組成物との間の動的界面は、気体状形態の酸化炭素が、反応中に界面で液体金属組成物の大部分から新鮮な金属を曝露させることによって再生される気体－液体界面で液体金属組成物と直接接触することを意味する。この気体－液体界面の動的再生は、好ましくは進行中の反応中に継続し、純粋な金属表面を維持する。気体と液体金属組成物との間の動的界面は、気体の泡を液体金属組成物に通過させるステップ、気体の存在下で液体金属組成物を撹拌して、表面が継続的に乱れるようにするステップ、例えば液滴の形態で液体金属組成物を気体中に繰り返し噴霧するステップ、等を含む任意の適切な手段によって生成することができる。

【００７６】

[92]気体と液体金属組成物との間の物質移動は、少なくとも幾つかの状況では、酸化炭素変換の反応率を制限し得ることが理解されるであろう。物質移動の制限は、既知の工学原理、例えば、気体－液体界面の面積を増やすこと（例えば、気体気泡のサイズを制御すること、機械的撹拌速度を上げること、又は気体連行混合装置を使用することによって）、又は気体中の酸化炭素の総気圧若しくは部分圧を上げることによって、軽減又は排除することができる。

【００７７】

[93]この反応は、気体状酸化炭素を溶解し、気体状酸化炭素を液体金属組成物と液体－液体界面で接触させるために使用される分子溶媒に依存しない。したがって、実施形態では、気体は、有機溶媒の非存在下で液体金属組成物と混合される。実施形態では、気体は分子液体の非存在下で、又は非金属液体相の非存在下で液体金属組成物と混合される。

【００７８】

[94]液体金属組成物は、典型的に、反応器内のバルク液体反応媒体として存在する。したがって、従来技術のアプローチとは対照的に、液体キャリア（即ち、液体金属組成物が混ざらない分子液体又は他の非金属液体）内で液滴として分散されることもなく、電極の表面に留まることもないのである。なお、（いずれの）従来の場合にも静的な金属表面が予想される。

【００７９】

[95]したがって、幾つかの実施形態では、気体が、液体金属組成物の液柱を含む反応器で液体金属組成物と混合される。本明細書で使用されるように、液柱とは、反応器を特定の高さまで満たす液体金属組成物のバルクインベントリー（ｂｕｌｋ　ｉｎｖｅｎｔｏｒｙ）を指す。このような実施形態では、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成するステップが、気体を液柱内を通る泡にするステップ及び／又は気体の存在下で、液柱を機械的に撹拌するステップを含んでもよい。

【００８０】

[96]この配置の利点は、炭素及び金属酸化物が、一般には、液体金属組成物よりも密度が低い固体であるため、自動的に液柱の上面に移動するということである。したがって、固体生成物は、動的気体－液体界面から継続的に分離され、液体金属組成物から簡単に除去できる。

【００８１】

[97]混合は、気体状酸化炭素と液体金属組成物中の反応性金属との間で所望の反応を得るのに適した温度で行われる。幾つかの実施形態では、気体は、６００℃未満、又は５００℃未満、又は４００℃未満の反応温度で液体金属組成物と混合される。発明者らは、実験により、反応温度が高いほど酸化炭素の変換率が上昇するが、逆ブードア反応が始まる４００℃～５００℃の閾値温度を超えると炭素への選択性が低下し得ることを見出した。

【００８２】

[98]幾つかの実施形態では、気体は、少なくとも２００℃の反応温度で液体金属組成物と混合される。本明細書に開示された方法は、分子液体反応媒体を必要としないため、

このような高温で有利に実施することができる。幾つかの実施形態では、気体は、約２００℃～約４００℃の範囲の反応温度で液体金属組成物と混合される。

【００８３】

[99]気体は、周囲圧力で液体金属組成物と混合することができる。しかしながら、より高い総圧及びより高い酸化炭素分圧で、より高い反応率が得られることができることが分かる。

【００８４】

[100]動的な気体－液体界面で気体を液体金属組成物と混合すると、気体状酸化炭素と液体金属組成物中の金属との化学量論的反応が起こり、炭素及び金属酸化物を形成する。反応率は、純粋な金属表面を維持する動的な混合プロセスによって向上する。対照的に、気体が液体金属組成物の静的な表面と接触すると、物質移動の制限と気体－液体界面での固体反応生成物の蓄積のため、反応が制限されるか、全く起こらないことが予想される。

【００８５】

[101]この反応は、気体状酸化炭素と液体金属組成物中の少なくとも１つの金属との間の化学量論的反応であり、炭素及び金属酸化物を形成する。言い換えれば、液体金属組成物中の反応金属は、化学量論的反応で酸化され、反応金属原子の各々は、酸化炭素との反応の予想される化学量論に従って、対応する金属酸化物に変換される。金属酸化物の自発的又はトライボ電気化学的還元によってｉｎ　ｓｉｔｕで還元金属を再生し、分子状酸素（O_2）を生成することは、殆ど又は全くないと考えられる。したがって、少なくとも幾つかの実施形態では、気体状酸化炭素が液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を形成する場合、O_2は生成されない。金属酸化物をｉｎ　ｓｉｔｕで還元するために、液体金属組成物を機械的又は電気的に刺激する必要はない。したがって、実施形態では、液体金属組成物は、反応中に音波処理（例えば超音波処理）によって刺激されない。この反応は、金属酸化物副生成物のｉｎ　ｓｉｔｕの電気化学的還元によっても駆動されるものではない。したがって、実施形態では、反応中に液体金属組成物に電流が流れることはない。

【００８６】

[102]幾つかの実施形態では、気体状酸化炭素は、少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は実質的に１００％の選択性で炭素に還元される。反応温度を、逆ブードア反応等の競合反応が顕著になる閾値温度未満に維持することによって、非常に高い選択性が得られることができたことを見出した。幾つかの実施形態では、炭素生成物は黒鉛状炭素を含む。炭素の形態は、反応条件に基づいてある程度制御できることが予想される。したがって、炭素生成物は、非晶質、部分的に酸化された、シート状、又はスクロール状であることもできる。

【００８７】

分離

[103]本開示の方法は、液体金属組成物から炭素生成物を分離するステップ及び／又は液体金属組成物から金属酸化物副生成物を分離するステップを更に含んでもよい。

【００８８】

[104]金属酸化物及び炭素は、典型的に、固体の混合物として液体金属組成物から分離される。液体金属組成物の液柱を含む反応器内で反応が起こる実施形態では、固体反応生成物（炭素及び金属酸化物を含む）は、典型的に、反応が進むにつれて厚みが増す別々の多孔質層内に、液柱の表面で、又はその上部に共に蓄積する。したがって、固体生成物の混合物は、液体表面から固体を除去するだけで、液体金属組成物から分離されることができる。適切な反応器設計により、反応中にこれを連続的に実行できることが想定される。或いは、炭素及び／又は金属酸化物は、反応期間の終了時に濾過する等、任意の適切な手段によって液体金属組成物から分離されることができる。

【００８９】

[105]液体金属組成物からの炭素を分離は、典型的に、金属酸化物と共に、多くの方法によって達成されることができる。幾つかの実施形態では、混合された固体を液体金属柱

の表面からすくい取る。これは、例えば、次のユニット操作への移行のために液体金属柱を保持する容器から固体があふれるように反応器が設計される、重力で補助した方法によって達成されることができる。或いは、サイクロン分離を使用することができる。生成される炭素は、典型的に、「ふわふわ」しているため（嵩密度が低い）、正圧（ブロワー）又は負圧（吸引）によって生成される空気流が、旋風運動を介して炭素を運ぶことができる。スクリューコンベア等の固体生成物を輸送する他の手段も想定される。

【００９０】

[106]別のバリエーションでは、反応器は、個々の層として、液体金属組成物の液柱の上に浮かぶ第２の液相を含む。好適には、第２の液相は溶融塩相であってもよい。反応器内で生成された炭素は、どちらの液相よりも密度が低いため、第２の液相の上面に移動し、第２の液相の層の厚みによって液体金属組成物から自動的に物理的に分離される。

【００９１】

[107]幾つかの実施形態では、方法は、例えば、液体金属組成物から固体反応生成物を最初に分離した後に続くステップとして、炭素を金属酸化物から分離するステップを含む。分離は、任意の適切な手段によって実行することができる。幾つかの実施形態では、水性酸（例えば、硫酸又は塩酸）等の液体抽出剤を使用して、炭素から金属酸化物を抽出する。金属酸化物は液体抽出剤に溶解し、濾過等の従来の固体－液体分離技術によって残留炭素から分離される。その後、炭素は、残留汚染物質を除去し、乾燥した最終生成物を生成するために、任意選択で、更なる処理ステップに付される。

【００９２】

金属の再生

[108]本明細書に開示された方法では、液体金属組成物中の金属によって、気体状酸化炭素を還元して炭素を形成し、その結果金属は酸化されて金属酸化物を形成する。したがって、反応が進むと、液体金属組成物中の反応性金属元素が徐々に枯渇することは明らかであろう。したがって、反応器内の液体金属組成物の全部若しくは一部を交換するか、又はその反応性金属成分を補充することが必要になることがある。幾つかの実施形態では、これは、金属酸化物を還元金属形態に再生し、還元金属を液体金属組成物に戻すことによって行われる。本明細書で使用されるように、「還元金属」は、ゼロ価、即ち金属形態の金属を指す。

【００９３】

[109]金属酸化物は、炭素形成反応に続くプロセスステップで還元金属に再生することができる。即ち、金属再生は、炭素形成反応から時間的及び／又は空間的に分離された別々のプロセスステップとして行われるため、金属の酸化（炭素形成反応中）及び金属酸化物の還元（再生中）は、共通のプロセス条件のセットの下で同時に発生しない。したがって、炭素形成反応及び金属再生反応のための反応条件及びプロセス装置は、別々に構成及び最適化されることができる。続く再生プロセスステップは、本明細書で既に開示されているように、最初に液体金属組成物から金属酸化物を分離するステップの後に実行されることができる。したがって、金属再生ステップは、別のプロセス装置で、液体金属組成物とは別に行われてもよい。このようなプロセスは、化学ループプロセスと考えられることができ、液体金属組成物の反応性金属成分は、反応プロセスステップと再生プロセスステップとの間で循環（ループ）されるため、プロセス全体で消費されない。しかしながら、残留液体金属組成物の存在下で金属酸化物を再生できることは排除されず、例えば、以前に炭素形成が起こった同じ反応器内で、時間的に連続した（例えば、断続的な）プロセスステップとして再生することができる。

【００９４】

[110]金属酸化物は、金属酸化物の金属を電気化学的に還元して還元金属を形成し、液体金属組成物に再利用することによって再生されることができる。幾つかの実施形態では、金属酸化物は、最初に水性組成物、例えば本明細書に開示されているように金属酸化物から炭素を分離するために使用される水性酸に溶解される。水性組成物中に溶解した金属イオンは、次に電気化学セルのカソードで金属へ電気化学的に還元される。電気化学的還

元経路は、液体金属組成物の全体的な消費を行うことなく、再生エネルギーを使用して気体状酸化炭素を炭素に全体的な変換を駆動する機会を有利に提供する。

【００９５】

[111]発明者らは、ガリウム還元反応が水素発生反応よりも著しく低い陰電位で開始するため、水性電解質中でガリウムイオンを金属ガリウムに電気化学的に還元できることを実験により示した。本明細書で記載したように、電気化学的処理によって、他の金属の範囲も同様に再生できると予想される。

【００９６】

[112]或いは、金属酸化物は、化学還元プロセスで再生されることができる。金属酸化物の金属は、例えば還元剤として二水素（H_2）又はメタン等の炭化水素を使用して化学的に還元され、還元金属を形成することができる。

【００９７】

[113]このように金属酸化物を再生し再利用することは魅力的かもしれないが、このことは、全てのシナリオで必須ではないことを理解するべきである。代替として、優先的に酸化されるのに適した犠牲金属、例えば鉄、アルミニウム、又はセリウム等の合金形成金属を液体金属組成物に溶解することができる。得られた金属酸化物は、液体金属組成物に戻すことなく廃棄するか、又は他の方法で処理することができる。液体金属組成物は、必要に応じて、例えば連続的又は断続的に、より多くの犠牲金属を金属配合物に溶解することによって再生することができる。

気体状酸化炭素を炭素に還元するシステム

【００９８】

[114]本発明は、気体状酸化炭素を炭素に還元するシステムにも関する。システムは、気体状酸化炭素を含む気体の供給源と液体金属組成物を含む反応器とを含む。反応器は、供給源から気体を受け取り、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって気体を液体金属組成物と混合するように構成される。使用において、気体状酸化炭素が、液体金属組成物中の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応し、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物を形成する。

【００９９】

[115]図１には、気体状酸化炭素を炭素に還元するシステム１００の概略図が示される。システム１００は、気体状酸化炭素、例えばCO_2を含む気体１０４の供給源１０３に接続された気泡塔反応器１０２を含む。反応器１０２は、液体金属組成物１０６、例えばガリウム又はその低融点合金のカラムを含む。反応器１０２は、液体金属組成物１０４を目的反応温度まで加熱するヒーターと、進行中の発熱反応中に反応熱を除去する冷却器のいずれか又は両方を任意選択で含んでもよい（図示せず）。

【０１００】

[116]使用時に、気体分配器１０８を介して供給源１０３から反応器１０２に、気体１０４を供給し、それによって気泡１１０が液体金属組成物１０４のカラム（２００℃～４００℃の範囲の温度に維持されることができる）を通過する。好ましくは、気体分配器は、気体と液体金属組成物との間の動的界面の表面積を最大化するために、小さな気泡を生成する。図１に示されるように、分配器１０８は、単一の気体入口のみを含むが、気泡カラム用の気体分配器は、カラム内でよく混合された気泡相を生成するように構成される複数の気体入口を含んでもよいことは理解されるであろう。したがって、反応器１０２は、気泡がカラムを通過するときに生成される気体と液体金属組成物との間の動的界面で、気体１０４と液体金属組成物１０６とを混合するように構成される。気泡１１０が、上面１１４を介して液体金属組成物から気泡カラムのヘッドスペース１１２へと遊離した後、残留気体１１６は出口ポート１１８を介して反応器から出る。任意選択で、気体１１６を回収し、その一部を反応器に供給される気体１０４に再利用することができる。したがって、気体はカラムを複数回通過し、気体状酸化炭素の全体的な変換を増加させる。

【０１０１】

[117]気体１０４と液体金属組成物１０６は、動的な（したがって純粋な）気体－液体

界面で接触されるため、気体状酸化炭素は、液体金属組成物１０４内の少なくとも１つの金属、例えばガリウムと効率的に反応する。このことは、炭素及び金属酸化物（例えば、酸化ガリウム）を混合物として含む固体生成物１２０の形成をもたらす。固体生成物は、液体金属組成物よりも密度が低いため、浮力でカラムの上面１１４に移動する。一定時間後、矢印１２２で示されるように、固体生成物１２０は、上面１１４の上に個々の多孔質層として蓄積し、必要に応じて液体金属組成物から容易に分離されることができる。

【０１０２】

[118]本開示のシステムは、液体金属組成物から固体生成物を分離し、固体生成物中の炭素を金属酸化物から分離し、金属酸化物を還元金属に還元して反応器に再利用するように構成される更なるプロセス部を含んでもよい。図２は、このように構成されるシステム２００のブロックフロー図である。

【０１０３】

[119]化学ループシステム２００は、気体状酸化炭素、例えばCO_2を含む気体２０４を供給源２０３から受け取るように構成される反応器２０２を含む。反応器２０２は、液体金属組成物２０６を含み、気体と液体金属組成物との間の動的界面を生成することによって気体２０４を液体金属組成物と混合するように構成される。反応器２０２は、本明細書で記載されているように、気泡塔反応器１０２であってもよい。或いは、撹拌容器等、適切な動的気体－液体界面を生成するように構成される他の任意の反応器タイプであってもよい。使用中、気体２０４内の気体状酸化炭素は、液体金属組成物内の少なくとも１つの金属と化学量論的に反応して、炭素及び金属酸化物を含む固体生成物２２０を形成する。

【０１０４】

[120]化学ループシステム２００は、固体生成物２２０を液体金属組成物２０６から分離するための固体－液体分離器２３０を更に含む。残留液体金属組成物２０６及び固体生成物２２０を含む反応器内容物２３２は、図２に示されるように、外部の固体－液体分離器２３０に移されることができる。外部の固体－液体分離器は、フィルターを含んでもよい。濾過された液体金属組成物２０６ａは、その後、反応器２０２に戻される。或いは、固体－液体分離器２３０を反応器２０２と統合することができ、例えば、固体を表面からすくい取ることによって、液体金属組成物をそのまま残しつつ、固体生成物２２０を反応器から直接除去されてもよい。

【０１０５】

[121]化学ループシステム２００は、固体－液体分離器から固体生成物２２０を受け取り、固体生成物中の炭素２３６を金属酸化物から分離するための炭素回収部２３４を更に含む。これは、水性酸（水性H_2SO_4又は水性ＨＣｌ等）であってもよい液体抽出剤２３８を炭素回収部２３４に供給して固体生成物２２０と混合することによって行われてもよい。したがって、金属酸化物成分は、液体抽出剤に溶解し、その後金属含有液体抽出剤２３９は、例えば濾過によって炭素から分離される。炭素２３６は、性質上黒鉛状であってもよく、残留不純物を除去するために任意選択で更に処理されてもよく、最終生成物としてプロセスから出る。

【０１０６】

[122]化学ループシステム２００は、炭素回収部２３４から金属酸化物の金属を、例えば金属含有液体抽出剤２３９で受け取り、その中の金属イオンを還元して還元金属２４２を形成する金属還元部２４０を更に含む。金属還元部は、金属イオンを還元金属に電気化学的に還元するように構成される電気化学セルを含んでもよい。或いは、金属還元部は、例えば二水素又は炭化水素（メタン等）等の還元剤を使用して、金属酸化物の金属を還元金属に化学的に還元するように構成される還元反応器を含む。金属還元部２４０で生成された還元金属２４２は、その後、反応器２０２の液体金属組成物２０６に再利用される。

【０１０７】

[123]化学ループシステム２００では、液体金属組成物中の反応性金属は、反応器内で順次酸化、還元され、液体金属組成物に再利用される。したがって、有利なことに、反応

性金属は、プロセス全体で消費されない。システム２００の更なる利点は、固体炭素生成物を生成する酸化炭素分解反応が、全体的な吸熱反応を駆動するためのエネルギーを導入する必要がある金属還元反応から分離されていることである。したがって、両方の反応は、専用のプロセス部で個別に最適化されることができる。

【０１０８】

[124]システム２００は、一連のバッチ反応で段階的に、又は連続的に、又はそれらの任意の組み合わせで操作できることが理解されるであろう。例えば、反応器２０２は、連続的又は半連続的に操作され、固体生成物２２０の連続的又は断続的な除去、及び還元金属２４２の再導入を伴う。固体生成物は、バッチ処理、半連続的処理、又は連続的処理で、最終的な炭素生成物及び再生金属に処理されてもよい。

【０１０９】

[125]図３にシステム３００として示されているバリエーションでは、金属還元部２４０は省略されている。したがって、液体金属組成物２０６中の反応性金属は、反応性金属含有量を補充するために必要に応じて液体金属組成物２０６に溶解される犠牲還元金属２４２ｂであってもよい。反応器２０２では、金属２４２ｂは、金属酸化物に優先的に酸化されるので、液体金属組成物から選択的に枯渇する。還元されない、又は反応器２０２に再利用されない酸化金属生成物２３９ｂとして、犠牲金属は、プロセスを出る。

【０１１０】

［実施例］

[126]本発明は、以下の実施例を参照して説明される。実施例は、本明細書に記載される発明を説明するものであり、本発明を制限するものではないことを理解されたい。

【０１１１】

材料

[127]ガリウム（Ｇａ）及びインジウム（Ｉｎ）は、Ｒｏｔｏ　Ｍｅｔａｌｓ社から提供され、９９．９９％の純度と記載されていた。９７％の純度を有する鉄を使用した。提供された全ての化学物質は、受け取ったまま使用した。

【０１１２】

実施例１．ＥＧａＩｎ合金の調製

[128]化学量論量のＧａ及びＩｎ（７５重量％のＧａ及び２５重量％のＩｎ）を組み合わせて、共晶ガリウム－インジウム合金（ＥＧａＩｎ）を調製した。金属が完全に溶解してよく混ざったように見えるまで、約２００℃（Ｉｎの融点より高い）のホットプレート上で、構成金属を混合した。その後、合金を自然に冷却させた。ＥＧａＩｎは１５．５℃の融点を有するため、室温では溶融状態である。

【０１１３】

実施例２．気泡カラム反応器におけるＥＧａＩｎによるCO_2分解

[129]高い操作温度での活性試験に耐え、高い視認性を提供し、腐食耐性（液体金属は他の金属に対して腐食性がある）を提供するために、構成される気泡カラム反応器（長さ３０ｃｍ、内径１．０ｃｍ）を、石英から構築した。カラムへの気体流量をマスフローコントローラ（Ｂｒｏｎｋｈｏｒｓｔ　ＥＬ－ＦＬＯＷ；ＭＦＣ）で調整し、反応物の逆流を防ぐために逆止弁で確認した。気体生成物を分析するために、ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ　Ｃｌａｒｕｓ　５８０　ｏｎｌｉｎｅ　ＧＣを使用して連続気体クロマトグラフィー測定を実行した。Ｋタイプの熱電対を備え、温度コントローラ（ＴＣ）に接続された外部スプリット炉によって、加熱を供給した。反応システムの概略図を図４に示す。

【０１１４】

[130]反応器にＥＧａＩｎ（約８６ｇ、実施例１にて調製）を投入し、２００℃に加熱した。CO_2とＡｒとの混合物（１：２ｖ／ｖ）を周囲圧力で約１２ｓｃｃｍの流量で連続的に液体金属相内を通る泡にした。CO_2の純粋な供給により反応中の物質移動が促進されると予想されるが、CO_2供給は、Ａｒとバランスを取り、オンライン気体クロマトグラフの検出範囲内で動作できるようにした。

【０１１５】

[131]反応器内の液体金属柱の上部に蓄積された炭素の形成が目視で観察された。炭素形成速度は、１５０分の期間にわたって時間の関数と共に増加し、進行し、３１９μｍｏｌ／時間の安定した炭素生成速度に達した（図５）。消費されなかったCO_2を除き、反応器排出気体中に他の気体生成物は検出されなかった。反応器とその内容物は、反応後に自然に冷却させ、特性評価のために液体金属柱の上部から炭素生成物を回収した。

【０１１６】

[132]同じ条件下で２回目の反応を２４時間実施し、より長い期間にわたって不活性化が観察されるかどうかを決定した。１時間、４時間、２４時間における炭素生成速度を表１に示す。少なくとも２４時間は不活性化が発生しないことが分かる。

【０１１７】

【表１】

表１

時間(h)	1	4	24
炭素生成速度(μmol/h)	183	319	328

【０１１８】

実施例３．気泡カラム反応器におけるＧａによるCO_2分解

[133]液体金属として純粋なガリウムを使用した以外は、実施例２と同様の方法に従って、CO_2分解反応を行った。純粋なガリウムは、２９．８℃の融点を有するため、反応装置内でガリウムが固化しないように注意した。

【０１１９】

[134]図６で見られるように、実施例２におけるＥＧａＩｎと同様に、純粋なＧａを用いて同様の結果を得た。固体炭素への選択性は１００％であり、約３００μｍｏｌ／ｈの定常状態の炭素生成速度も再度得た。

【０１２０】

[135]結果は、式（１）に示されるように、ガリウムが両方の反応で酸化される金属元素であることを示す。Ｇａは、その高い還元電位のため、Ｉｎよりも優先的に酸化されると予想される。

$$4Ga + 3CO_2 \rightarrow 2Ga_2O_3 + 3C \quad (1)$$

【０１２１】

実施例４．温度影響の調査

[136]ＥＧａＩｎにおける一連のCO_2分解反応は、周囲温度（室温）～５００℃の様々な反応温度を使用した以外は、実施例２と同じ方法に従って行った。図７で見られるように、炭素生成速度は、温度と共に増加する。速度定数（ｋ）は、定常状態の分解速度に基づいて計算され、図８で見られるように、アレニウスのモデルによって温度と相関した。ＥＧａＩｎにおけるCO_2から固体炭素への分解の活性化エネルギーは、経験的に８．３９ｋＪ／ｍｏｌと計算された。しかしながら、この一連の実験では、CO_2分解反応が２つのレジームで動作し得ると思われる。低温、即ち１００℃及び２００℃では、反応は、動力学的に制御されたレジーム下である一方、反応は、高温で物質移動制限になる。

【０１２２】

[137]図７でも見られるように、固体炭素への選択性は、４００℃までは定量的なままだった。しかしながら、５００℃では、一酸化炭素（ＣＯ）への顕著な選択性が観察された。これは、式（２）に示される逆ブードア反応に起因されることができる。したがって、逆ブードア反応が顕著になる４００℃～５００℃の閾値温度未満のままであることにより、炭素への選択性を最大化することができる。

$$3CO_2 + C \rightarrow 2CO \quad (2)$$

【０１２３】

[138]CO_2は、室温でもＥＧａＩｎにおいて活性化され、分解できることが記載される。室温で２４時間の気泡カラム反応では、カラムの上部に、３０mm超の厚みの別々の固体層（酸化ガリウムと混合した炭素）の形態で、ＥＧａＩｎカラムの上に、非常に大量の炭素が形成された。

【０１２４】

実施例５．基礎調査－ＥＧａＩｎの酸化

[139]CO_2還元のメカニズムを解明するために、モノクロメーターのＡｌ　Ｘ線源（ｈｖ＝１４８６．６ｅＶ）と同心半球型電子分析装置とを備えたＫｒａｔｏｓＡｘｉｓ　Ｓｕｐｒａ　ＸＰＳ分光計を使用して、ＥＧａＩｎ液体金属の表面で、ｉｎ－ｓｉｔｕのＸＰＳ分析を実施した。ＥＧａＩｎの純粋な金属表面を得ることは、CO_2曝露前後の表面間の意味のある比較を行うのに不可欠である。そのために、ＥＧａＩｎ液体金属を調製し、窒素気流下のグローブボックスに充填し、空気に感応性のあるトランスポーターを使用して分析セルに移した。この充填プロセスを使用し、超高真空状態を維持することで、CO_2曝露前の分析用の純粋な金属表面が維持された。分析の最中、分析チャンバーと反応チャンバーの周囲圧力は、それぞれ1.0×10^{-8}及び5.0×10^{-7}mbar未満に維持され、走査は、４０ｅＶのパスエネルギーを使用して記録した。ｉｎ－ｓｉｔｕ操作システムは、大気圧でCO_2／Ａｒの気体供給を導入し、サテライト気体反応チャンバーを２００℃まで加熱することで、気泡カラム実験の反応条件を再現する。真空を壊すことなく、CO_2曝露前後でＥＧａＩｎの表面をＸＰＳで調査できた。

【０１２５】

[140]ＸＰＳ測定は、CO_2への３０分間の曝露後、Ｇａ酸化物含有量が増加したが、Ｉｎは金属のままだったことを示した（Ｇａ　３ｄ領域におけるＸＰＳスペクトルを示す図９を参照）。表面の金属Ｇａ－Ｉｎ比は、一定のままだった。Ｇａ酸化物含有量の増加は、気泡カラム実験で得られた知見と一致し、純粋な液体Ｇａを使用してCO_2の削減が達成できることを示す。

【０１２６】

[141]Ｃ１ｓ領域におけるＸＰＳスペクトルを示す図１０に見られるように、表面の炭素の形成も検出された。CO_2曝露前には、表面に偶発的な炭素が存在することが記載される。これは避けることができなかったので、CO_2曝露後の炭素ピークの増加は、プロセス中の炭素の形成を示すものと考えられる。他の炭素種の形成は検出されなかった。

【０１２７】

実施例６．固体生成物の特徴付け

[142]CO_2分解後に得られた生成物（２００℃、４時間反応）の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像とエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）元素マッピングは、Ｏｘｆｏｒｄ　ＸＭａｘ３０　ＥＤＳ　Ｄｅｔｅｃｔｏｒを備えたＦＥＩ　Ｖｅｒｉｏｓ　４６０Ｌを使用し回収した。画像とマップは、それぞれＥｌｓｔａｒインレンズ二次電子検出器（ＴＬＤ－ＳＥ）と３０ｋＶの加速電圧を使用して回収した。

【０１２８】

[143]ＥＤＸを使用した元素マップ分析は、固体生成物中の炭素対酸素の比率が約１：２、ガリウム対酸素の比率が２：３であることが示された。これらの結果は、式（１）に示されるように、固体炭素と酸化ガリウムへCO_2のガリウムを介した分解の予想される化学量論と一貫している。

【０１２９】

[144]固体炭素生成物のラマンスペクトルは、５３２ｎｍレーザーを装備したＨｏｒｉｂａ　ＬａｂＲａｍ　ＨＲ　Ｅｖｏｌｕｔｉｏｎを使用して獲得した。相対強度比（I_D／I_G）は、ラマンスペクトルから得られたＤバンド（$1325cm^{-1}$で発生）とＧバンド（$1600cm^{-1}$で発生）の測定強度に基づいて計算される。

【０１３０】

[145]相対強度（I_D／I_G＝０．２９５）、及びラマンスペクトルにおける不規則性

誘起Ｄバンド（１３２５ｃｍ$^{-1}$）とＧバンド（１６００ｃｍ$^{-1}$）の両方の位置は、黒鉛状炭素に特有である（図１１を参照）。

【０１３１】

実施例７．気泡カラム反応器におけるＥＧａＩｎのＣＯ分解

[146]ＣＯとＡｒ（１：９ｖ／ｖ）の混合物として、供給気体が一酸化炭素（二酸化炭素の代わり）であったことを除いては、実施例２と同じ方法に従い、分解反応を行った。比較反応は、CO_2とＡｒ（１：９ｖ／ｖ）の混合物を使用して行った。

【０１３２】

[147]図１２で見られるように、ＣＯは、CO_2よりも顕著に高い速度で炭素に分解することを見出した。低い反応濃度では、CO_2の変換率は、低すぎて、ＧＣで正確に検出しなかったが、それでも炭素の形成は、視覚的に観察された。結果は、一酸化炭素と二酸化炭素の両方がガリウムを含む液体金属で固体炭素に分解できることを示す。一酸化炭素の場合、反応は式（３）に従う。

$$2Ga + 3CO \rightarrow Ga_2O_3 + 3C \quad (3)$$

【０１３３】

実施例８．気泡カラム反応器におけるＧａ－Ｉｎ－Ｆｅ合金のCO_2分解

[148]鉄金属をＥＧａＩｎに溶解して、５重量％Ｆｅ（Ｆｅ－ＥＧａＩｎ）の量で鉄含有液体金属を調製した。次に、気泡塔反応器内の液体金属としてＦｅ－ＥＧａＩｎを使用したことを除いて、実施例２と同じ方法に従って分解反応を行った。

【０１３４】

[149]鉄を含まないＥＧａＩｎと比較した結果を図１３に示す。鉄を添加すると、定常状態での炭素形成速度が２倍になった。炭素に対する選択性は、また定量的だった。いかなる理論にも拘束されることを望まないが、鉄は、ガリウムに比べて優先的に酸化されるため、より高い反応率が得られると提案される。

【０１３５】

実施例９．気泡カラム反応器における様々な合金形成金属Ｆｅ合金を用いたＧａ－ＩｎにおけるCO_2分解

[150]亜鉛、アルミニウム、鉄のいずれかである５重量％の合金形成金属を含む液体金属は、合金形成金属をＥＧａＩｎに溶解することによって調製した。その後、気泡塔反応器中の合金形成金属を含む液体金属以外は、実施例２と同じ方法に従って分解反応を行った。

【０１３６】

[151]合金形成金属を含まないＥＧａＩｎと比較した結果を図１４に示す。２００℃では、鉄又はアルミニウムの添加により定常状態での炭素形成速度が大幅に増加したが、亜鉛は正の効果を有さなかった。炭素に対する選択性は、ここでも定量的であった。ガリウムと比較して、結果は、CO_2による鉄とアルミニウムの優先的酸化と一貫している。

【０１３７】

[152]４００℃では、５重量％のＦｅを含むＥＧａＩｎを使用した場合、炭素形成速度が非常に高く、CO_2による酸化に対する良好な感受性を有する合金形成金属を使用することによる有利な効果を確認した。ＥＧａＩｎに２．５重量％及び７．５重量％の量で鉄が含まれている場合にも炭素が形成された。

【０１３８】

[153]４００℃でＥＧａＩｎに５重量％のＦｅとCO_2を反応させて生成された炭素をラマン分光法で分析したところ、黒鉛状炭素に特有のＤバンド及びＧバンドを示した。

【０１３９】

[154]Ｘ線回折（ＸＲＤ）を使用した反応後の液体金属合金の分析は、図１５で見られるように、$FeGa_3$金属間合金の形成を示した。

【０１４０】

実施例１０．基礎調査－鉄を含むＥＧａＩｎの酸化

[155]５重量％の鉄を含むＥＧａＩｎによるCO_2還元のメカニズムを解明するために

、実施例５で説明したように、CO_2と接触させた場合の、合金液体金属の表面の種を調査するため、ｉｎ－ｓｉｔｕのＸＰＳ分析を行った。ＸＰＳ測定は、３０分間のCO_2への曝露後、鉄酸化物が表面に形成されたことを示した（Ｆｅ　２ｐ領域におけるＸＰＳスペクトルを示す図１６を参照）。Ｆｅ酸化物の形成は、液体金属組成物に含まれる場合、鉄がCO_2によって酸化され得ることを示し、ガリウム系液体金属組成物に含まれる場合、鉄はガリウムよりも優先的に酸化されることを示唆している。

【０１４１】

実施例９．酸化ガリウムの電解還元

[156]酸化ガリウムの電気還元は、０．２８ｃｍ^{2}の曝露面積を有するガラス状炭素電極で実施した。１ＭのH_2SO_4を含む水溶液に酸化ガリウムを溶解した。ＣＨＩ６８０　Ａｍｐ　Ｂｏｏｓｔｅｒを用いて、リニアスイープボルタンメトリー測定を実施した。参照電極としてＡｇ／ＡｇＣｌ、対電極として白金線を使用して、水溶液に対して電位を測定した。

【０１４２】

[157]図１７で見られるように、ガリウムを含まない１ＭのH_2SO_4参照溶液の水素発生反応の開始と比較すると、ガリウム析出反応の開始電位は、顕著に低い負電位（対Ａｇ／ＡｇＣｌで）で見られた。この知見は、反応したガリウムを再生し、化学ループプロセスでサイクルを閉じることの実現可能性を強調する。

【０１４３】

[158]更に、可能な実施プロセスにより近く類似する二電極システム（対電極及び参照電極として、ガラス状炭素作用電極、白金線電極）でも、ガリウム還元を実施した。本明細書では、－１．５７Ｖの開始電圧が測定され、２０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度が－２．５Ｖで得られた。生成された酸化ガリウムを還元するために電気化学的アプローチを使用することで、再生可能エネルギー供給源と互換性のある確立された反応器設計の使用を可能にする。

【０１４４】

[159]酸化されたガリウムイオンが、高いファラデー効率（約７０％）で塩化ガリウム水溶液からガリウム金属に電気還元できたことも実証された。結果は、酸化ガリウムを塩酸に抽出して電解再生し、化学ループプロセスでガリウム金属を形成できたことも実証する。

【０１４５】

[160]当業者であれば、本明細書に記載された発明は、具体的に記載されたもの以外の変形や修正が可能であることを理解するであろう。本発明は、本発明の趣旨及び範囲に含まれるそのような変形や修正を全て含むことが理解される。

【図面】

【図１】

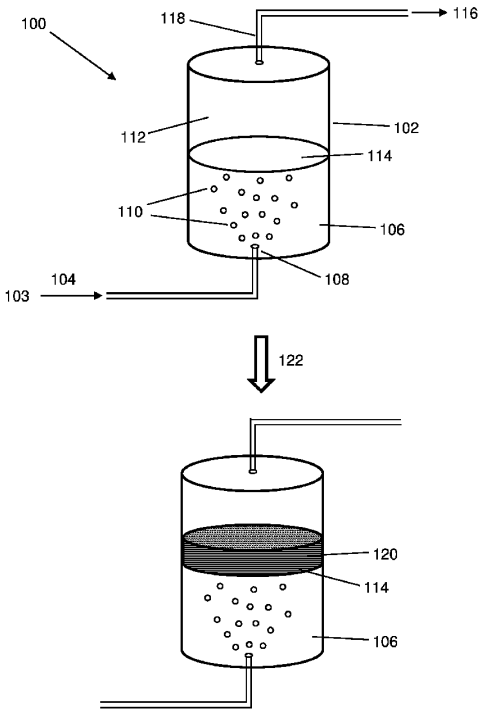

Figure 1

【図２】

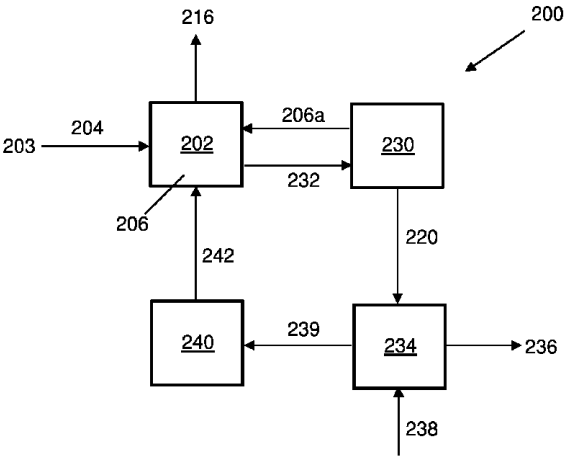

Figure 2

【図３】

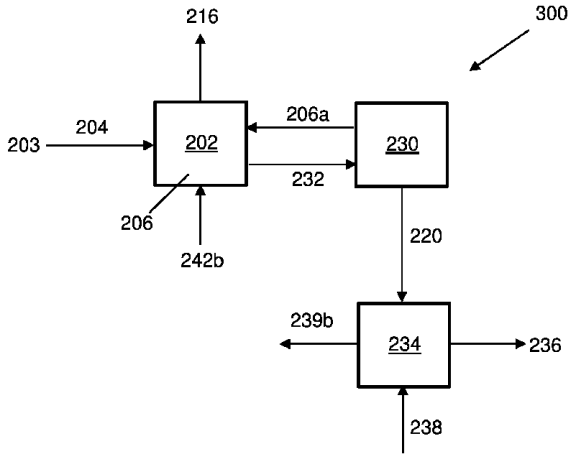

Figure 3

【図４】

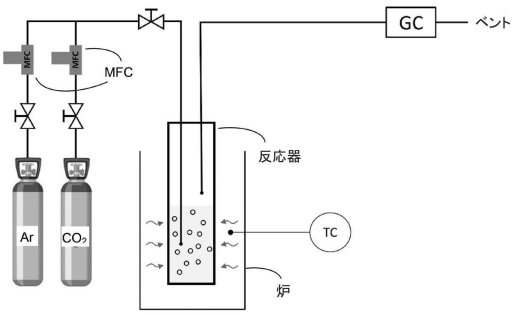

Figure 4

【図５】

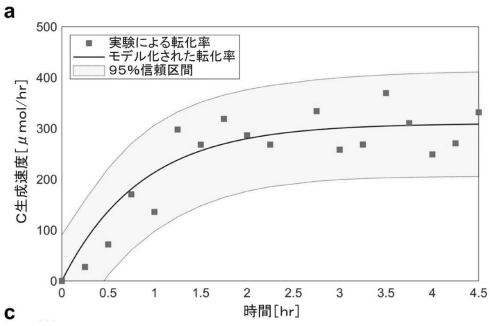

Figure 5

【図６】

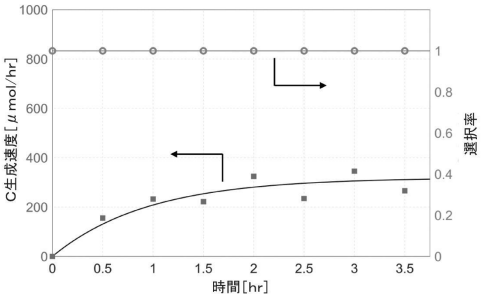

Figure 6

【図７】

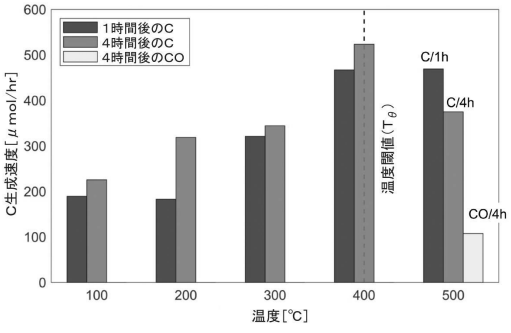

Figure 7

【図８】

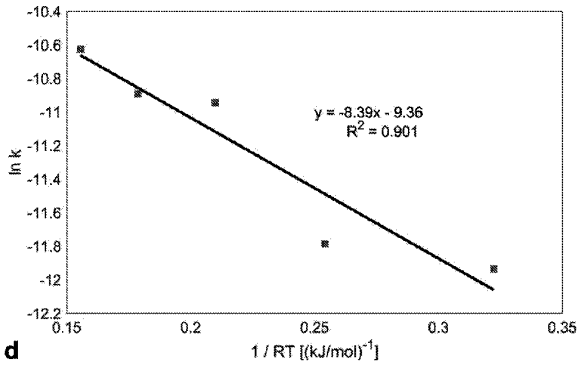

Figure 8

【図９】

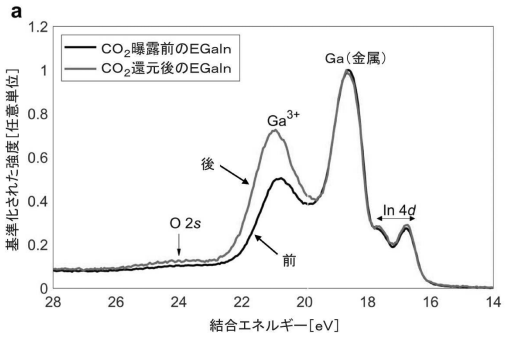

Figure 9

【図１０】

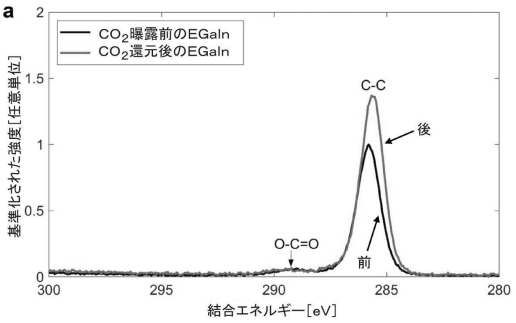

Figure 10

【図１１】

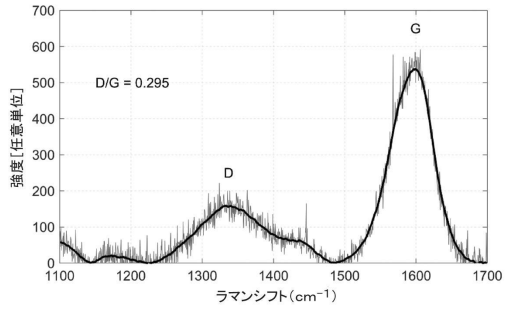

Figure 11

【図１２】

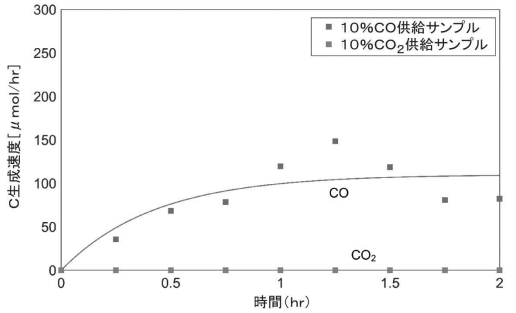

Figure 12

【図１３】

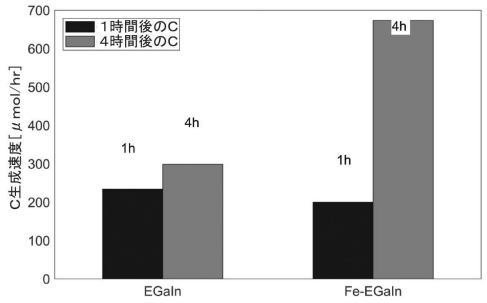

Figure 13

【図１４】

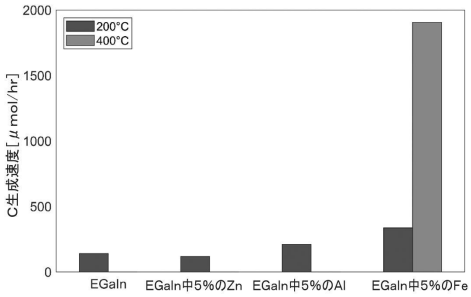

Figure 14

【図１５】

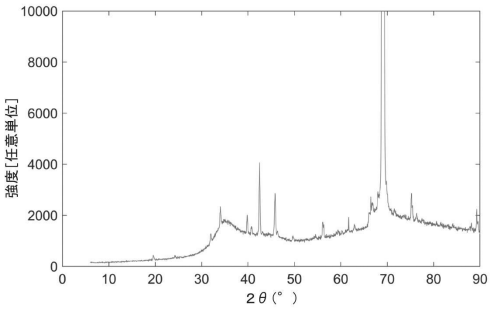

Figure 15

【図１６】

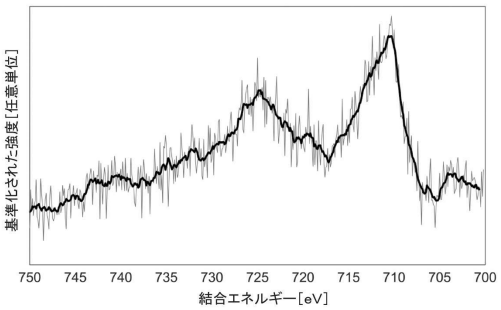

Figure 16

【図１７】

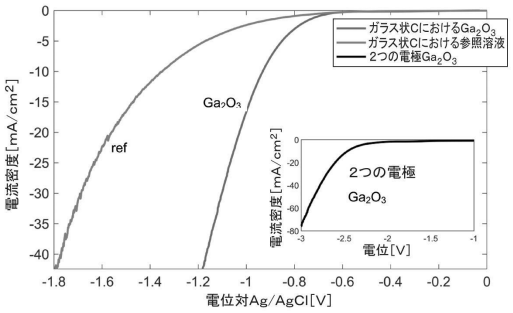

Figure 17

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2022/051337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 28/00 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01) B01J 23/08 (2006.01) B01J 35/12 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01) B01J 38/60 (2006.01) C01B 32/205 (2017.01)

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)

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Database: CAPLUS, PATENW, ESPACENET, Google Scholar. Keywords: gallium, indium, egaln, liquid, fluid, eutectic, melt, metal, alloy, carbon monoxide, carbon dioxide, carbon oxide and similar. IPC/CPC: Y02C20/40, C01B32/05, B01J10/00, B01J35/12, B01J23/08, B01J37/00, C22C28/00 and lower marks. Applicant search in Espacenet & IPA internal database.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C [X] 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
6 December 2022	06 December 2022
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustralia.gov.au	**Authorised officer** Sunilkumar Edamula AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61 2 6283 2927

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. PCT/AU2022/051337
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021077164 A1 (NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LIMITED et al.) 29 April 2021 Abstract; Page 4, line 38-39; Page 11, line 1-18, 28; Page 12-13; Page 26, line 18-19; Page 29, line 19; Page 30, line 30-35; Examples 4-5; Figure 7	18, 28
A	US 20190055173 A1 (PALO ALTO RESEARCH CENTER INCORPORATED) 21 February 2019 Abstract; Para 0019-0021, Para 0064-0067, 0081-0085, 0106; Figure 5	19-28
A	WO 2020161192 A1 (NEDERLANDSE ORGANISATIE TOEGEPAST NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO) 13 August 2020 Para 0012, 0025, 0032, 0046, 0049, 0057, 0066; Figure 1-2	19-28

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2022/051337

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
WO 2021077164 A1	29 April 2021	WO 2021077164 A1	29 Apr 2021
		AU 2020372186 A1	21 Apr 2022
		EP 4049328 A1	31 Aug 2022
US 20190055173 A1	21 February 2019	US 2019055173 A1	21 Feb 2019
		US 10851307 B2	01 Dec 2020
		CA 3014935 A1	21 Feb 2019
		EP 3446780 A1	27 Feb 2019
		EP 3446780 B1	24 Feb 2021
WO 2020161192 A1	13 August 2020	WO 2020161192 A1	13 Aug 2020
		AU 2020219401 A1	26 Aug 2021
		CA 3128413 A1	13 Aug 2020
		EA 202192174 A1	25 Oct 2021
		EP 3693337 A1	12 Aug 2020
		EP 3921278 A1	15 Dec 2021
		JP 2022519635 A	24 Mar 2022
		KR 20210122301 A	08 Oct 2021
		US 2022119259 A1	21 Apr 2022

End of Annex

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

フロントページの続き

,MC,ME,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,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,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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

オーストラリア連邦， ３０００ ビクトリア， メルボルン， ラ トローブ ストリート １２４

(72)発明者 チェン， ケン， キン， クォン

オーストラリア連邦， ３０００ ビクトリア， メルボルン， ラ トローブ ストリート １２４

(72)発明者 ズライキ， カルマ， ラフィク， ムハンマド

オーストラリア連邦， ３０００ ビクトリア， メルボルン， ラ トローブ ストリート １２４

Ｆターム（参考） 4G146 AA01 AB01 BA08 BA09 BC18 BC32B BC43 BC48 DA23