

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-527770
(P2024-527770A)

(43)公表日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 2 5 B	13/02 (2006.01)	C 2 5 B	13/02	3 0 1	4 K 0 2 1
C 2 5 B	3/07 (2021.01)	C 2 5 B	3/07		
C 2 5 B	9/21 (2021.01)	C 2 5 B	9/21		
C 2 5 B	13/07 (2021.01)	C 2 5 B	13/07		
C 2 5 B	3/13 (2021.01)	C 2 5 B	3/13		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全45頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-502006(P2024-502006)		(71)出願人	519414848	
(86)(22)出願日	令和4年7月19日(2022.7.19)			エボニック オペレーションズ ゲーエム	
(85)翻訳文提出日	令和6年3月4日(2024.3.4)			ペーハー	
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/070127			Evonik Operations G	
(87)国際公開番号	WO2023/006490			mbH	
(87)国際公開日	令和5年2月2日(2023.2.2)			ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン	
(31)優先権主張番号	21188434.1			レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1	
(32)優先日	令和3年7月29日(2021.7.29)			Rellinghauser Stra	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)			sse 1 - 1 1, 4 5 1 2 8 Ess	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		(74)代理人	110002538	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(弁理士法人あしたば国際特許事務所	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		(72)発明者	フィリップ ハインリッヒ レインズベルグ	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			ドイツ連邦共和国 5 3 3 5 9 ラインバ	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			ッハ フロイデンプリック 1 3	
	最終頁に続く			最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電解槽用固体電解質セラミックスを含む耐衝撃性隔壁

(57)【要約】

本発明は、第 1 の態様では、電解槽 E 内での使用に適した仕切壁 W に関する。仕切壁 W は、端要素 R_R と分離要素 R_T とを形成する枠要素 R を備えている。枠要素 R は、2 つの対向する部分 R_1 および R_2 を備え、それらの間には少なくとも 2 つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミック F_A および F_B が配置される。分離要素 R_T は、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックの間に位置し、これらを互いに分離する。本発明の特徴は、2 つの部分 R_1 および R_2 が、少なくとも 1 つの固定要素 B_R により端要素 R_R に、かつ少なくとも 1 つの固定要素 B_T により分離要素 R_T に、互いに固定されている点である。

仕切壁 W が一体型の固体電解質を含んでいる従来技術による場合と比較して、この配置は、第一に、個々のセラミックが、例えば収縮または膨張による温度変動に反応するために利用の自由度がより高いため、より柔軟である。これにより、セラミックの機械的応力に対する安定性が向上する。同時に、部分 R_1 および R_2 が、端要素 R_R および分離要素 R_T の両方において、少なくとも 1 つの固定要素 B_R または B_T により互いに固定されていることで、部分 R_1 と R_2 の間の少なくとも 2 つの固体電解質セラミックの配置の機械的安定性が向上する。

第 2 の態様では、本発明は、仕切壁 W によって隣接する室から区切られた陰極室 K_K を含む電解槽 E に関する。隣接する室とは、電解槽 E の陽極室 K_A または中間室 K_M である。

第 3 の態様では、本発明は、本発明の第 2 の態様による電解槽 E 内でアルカリ金属アルコキシド溶液を製造する方法に関する。

【選択図】 図 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面 $O_{KK} < 163 >$ を有する一方の側 $S_{KK} < 161 >$ と、前記側 $S_{KK} < 161 >$ と反対の側である、表面 $O_{A/MK} < 164 >$ を有する側 $S_{A/MK} < 162 >$ と、を含み、

2つの対向する部分 $R_1 < 201 >$ および $R_2 < 202 >$ から構成され、それらの間には少なくとも2つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス $F_A < 18 >$ および $F_B < 19 >$ が配置されている枠要素 $R < 2 >$

を含む仕切壁 $W < 16 >$ であり、

前記 $R_1 < 201 >$ は、前記表面 $O_{KK} < 163 >$ から直接接触可能であり、

10

前記 $R_2 < 202 >$ は、前記表面 $O_{A/MK} < 164 >$ から直接接触可能であり、

前記枠要素 $R < 2 >$ は、端要素 $R_R < 20 >$ および分離要素 $R_T < 17 >$ を形成し、

前記端要素 $R_R < 20 >$ は、前記表面 $O_{KK} < 163 >$ および $O_{A/MK} < 164 >$ を少なくとも部分的に境界し、かつ

前記分離要素 $R_T < 17 >$ は、前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスの間に位置し、それらを互いに分離し、

前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、前記表面 $O_{KK} < 163 >$ および前記表面 $O_{A/MK} < 164 >$ の両方から直接接触可能であり、

前記 $R_1 < 201 >$ および $R_2 < 202 >$ は、前記端要素 $R_R < 20 >$ において少なくとも1つの固定要素 $B_R < 91 >$ によって互いに固定されており、かつ

20

前記 $R_1 < 201 >$ および $R_2 < 202 >$ は、前記分離要素 $R_T < 17 >$ において少なくとも1つの固定要素 $B_T < 92 >$ によって互いに固定されている、仕切壁 $W < 16 >$ 。

【請求項 2】

前記少なくとも1つの固定要素 $B_R < 91 >$ および前記少なくとも1つの固定要素 $B_T < 92 >$ は、前記部分 $R_1 < 201 >$ および $R_2 < 202 >$ の少なくとも1つと一体型の形状である、請求項1記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

【請求項 3】

前記少なくとも1つの固定要素 $B_R < 91 >$ および前記少なくとも1つの固定要素 $B_T < 92 >$ は、それぞれ相互に係合するフック $B_H < 93 >$ の形状をしている、請求項1または請求項2記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

30

【請求項 4】

少なくとも4つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス $F_A < 18 >$ 、 $F_B < 19 >$ 、 $F_C < 28 >$ および $F_D < 29 >$ を含む、請求項1～請求項3のいずれか一項記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

【請求項 5】

前記分離要素 $R_T < 17 >$ は、十字形状または格子形状である、請求項4記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

【請求項 6】

前記枠要素 $R < 2 >$ は、プラスチック、ガラス、木材からなる群から選択される材料を含む、請求項1～請求項5のいずれか一項記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

40

【請求項 7】

前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、独立して

式 $M^I_{1+2w+x-y+z} M^{II}_{w} M^{III}_{x} Zr^V_{2-w-x-y} M^V_y (SiO_4)_z (PO_4)_{3-z}$

(式中、 M^I は、 Na^+ および Li^+ から選択され、

M^{II} は、二価の金属陽イオンであり、

M^{III} は、三価の金属陽イオンであり、

M^V は、5価の金属陽イオンであり、

50

ローマ字指数 I 、 II 、 III 、 IV 、 V は、それぞれの前記金属陽イオンが存在する酸化数を示し、

w 、 x 、 y 、 z は実数で、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < w < 2$ 、 $0 < z < 3$ であり、 w 、 x 、 y 、 z は、 $1 + 2w + x - y + z = 0$ かつ $2 - w - x - y = 0$ となるように選択される。))

の構造を有する、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項記載の仕切壁 $W < 16 >$ 。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの入口 $Z_{KA} < 110 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KA} < 111 >$ と、陽極電極 $E_A < 113 >$ を備える内部構造 $I_{KA} < 112 >$ とを有する少なくとも 1 つの陽極室 $K_A < 11 >$ 、

10

少なくとも 1 つの入口 $Z_{KK} < 120 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KK} < 121 >$ と、陰極電極 $E_K < 123 >$ を備える内部構造 $I_{KK} < 122 >$ とを有する少なくとも 1 つの陰極室 $K_K < 12 >$ 、および

必要に応じて、少なくとも 1 つの入口 $Z_{KM} < 130 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KM} < 131 >$ と、内部構造 $I_{KM} < 132 >$ とを有する少なくとも 1 つの介装中間室 $K_M < 13 >$

を含む電解槽 $E < 1 >$ であり、

前記 $I_{KA} < 112 >$ と前記 $I_{KM} < 132 >$ は、拡散バリア $D < 14 >$ によって互いに区切られ、前記 $A_{KM} < 131 >$ は、接続 $V_{AM} < 15 >$ によって前記入口 $Z_{KA} < 110 >$ に接続され、前記接続 $V_{AM} < 15 >$ を経由して前記 $I_{KM} < 132 >$ から前記 $I_{KA} < 112 >$ へ液体を送ることができ、

20

前記電解槽 $E < 1 >$ が前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えていない場合、前記 $I_{KA} < 112 >$ と前記 $I_{KK} < 122 >$ は、請求項 1 ~ 請求項のいずれか一項記載の仕切壁 $W < 16 >$ によって互いに区切られ、

前記電解槽 $E < 1 >$ が少なくとも 1 つの前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えている場合、前記 $I_{KK} < 122 >$ と前記 $I_{KM} < 132 >$ は、請求項 1 ~ 請求項のいずれか一項記載の仕切壁 $W < 16 >$ によって互いに区切られ、

前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、前記表面 $O_{KK} < 163 >$ を介して前記 $S_{KK} < 166 >$ 側の前記内部構造 $I_{KK} < 122 >$ に直接接触し、かつ

30

前記電解槽 $E < 1 >$ が前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えていない場合、前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、前記表面 $O_{A/MK} < 164 >$ を介して前記 $S_{A/MK} < 162 >$ 側の前記内部構造 $I_{KA} < 112 >$ に直接接触し、

前記電解槽 $E < 1 >$ が少なくとも 1 つの前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えている場合、前記仕切壁 $W < 16 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、前記表面 $O_{A/MK} < 164 >$ を介して前記 $S_{A/MK} < 162 >$ 側の前記内部構造 $I_{KM} < 132 >$ に直接接触している、電解槽 $E < 1 >$ 。

【請求項 9】

前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えていない、請求項 8 記載の電解槽 $E < 1 >$ 。

40

【請求項 10】

少なくとも 1 つの前記中間室 $K_M < 13 >$ を備えている、請求項 8 記載の電解槽 $E < 1 >$ 。

【請求項 11】

前記接続 $V_{AM} < 15 >$ は、前記電解槽 $E < 1 >$ の内部に形成されている、請求項 10 記載の電解槽 $E < 1 >$ 。

【請求項 12】

アルカリ金属アルコキシド XOR のアルコール ROH 溶液 $L_1 < 21 >$ を生成する方法であり、

前記 X はアルカリ金属陽イオン、前記 R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

50

() 前記アルコール R O H を含む溶液 $L_2 < 22 >$ を前記 $K_K < 12 >$ に通す工程 (1)、陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ性水溶液 $L_3 < 23 >$ を前記 $K_A < 11 >$ に通す工程、前記 $E_A < 113 >$ と前記 $E_K < 123 >$ の間に電圧を印加する工程 (3) を同時に進行させ、かつそれらを請求項 9 記載の電解槽 E 1 内で実施するか、または

() 前記アルコール R O H を含む溶液 $L_2 < 22 >$ を前記 $K_K < 12 >$ に通す工程 (1)、陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ性水溶液 $L_3 < 23 >$ を前記 $K_M < 13 >$ に通し、次に前記 $V_{AM} < 15 >$ に通し、次に前記 $K_A < 11 >$ に通す工程 (2)、前記 $E_A < 113 >$ と前記 $E_K < 123 >$ の間に電圧を印加する工程 (3) を同時に進行させ、かつそれらを請求項 10 または請求項 11 記載の電解槽 E 1 内で実施し

10

、
これにより、前記出口 $A_{KK} < 121 >$ において、前記 $L_2 < 22 >$ よりも X O R 濃度が高い前記溶液 $L_1 < 21 >$ が得られ、かつ

前記出口 $A_{KA} < 111 >$ において、前記 $L_3 < 23 >$ よりも S 濃度が低い水溶液 $L_4 < 24 >$ が得られる、方法。

【請求項 13】

前記 X は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択される、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記 S は、X のハロゲン化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩または炭酸塩である、請求項 12 または請求項 13 記載の方法。

20

【請求項 15】

前記 R は、メチルおよびエチルからなる群から選択される、請求項 12 ~ 請求項 14 のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第 1 の態様では、電解槽 E 内での使用に適した仕切壁 W に関する。仕切壁 W は、端要素 R_R と分離要素 R_T とを形成する枠要素 R を含んでいる。枠要素 R は、2 つの対向する部分 R_1 および R_2 を備え、それらの間には、少なくとも 2 つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体セラミック F_A および F_B が配置されている。分離要素 R_T は、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックの間に位置し、これらを互いに分離する。

30

本発明の特徴は、2 つの部分 R_1 および R_2 が、少なくとも 1 つの固定要素 B_R により端要素 R_R に、かつ少なくとも 1 つの固定要素 B_T により分離要素 R_T に、互いに固定されている点である。

【0002】

仕切壁 W が一体型の固体電解質を含んでいる従来技術による場合と比較して、この配置は、第一に、個々のセラミックが、例えば収縮または膨張による温度変動に反応するために利用の自由度がより高いため、より柔軟である。これにより、セラミックの機械的応力に対する安定性が向上する。同時に、部分 R_1 および R_2 が、端要素 R_R および分離要素 R_T の両方において、少なくとも 1 つの固定要素 B_R または B_T により互いに固定されていることで、部分 R_1 と R_2 の間の少なくとも 2 つの固体電解質セラミックの配置の機械的安定性が向上する。

40

【0003】

第 2 の態様では、本発明は、仕切壁 W によって隣接する室から区切られた陰極室 K_K を含む電解槽 E に関する。隣接する室とは、電解槽 E の陽極室 K_A または中間室 K_M である。

【0004】

第 3 の態様では、本発明は、本発明の第 2 の態様による電解槽 E 内でアルカリ金属アルコキシド溶液を製造する方法に関する。

50

【背景技術】

【0005】

1. 本発明の背景

アルカリ金属アルコキシド溶液の電気化学的製造は、重要な工業プロセスであり、例えば、ドイツ特許出願公開第10360758号明細書、米国特許出願公開第2006/0226022号明細書および国際公開第2005/059205号パンフレットに記載されている。これらのプロセスの原理は、アルカリ金属塩、例えば塩化ナトリウムまたはNaOHの溶液が陽極室に存在し、かつ問題のアルコールまたはアルカリ金属アルコキシドの濃度が低い問題のアルコール溶液、例えばナトリウムメトキシドまたはナトリウムエトキシドが陰極室に存在する電解槽に反映されている。陰極室と陽極室は、使用されるアルカリ金属イオンを伝導するセラミック、例えばNaSiCON、またはカリウムもしくはリチウムの類似物によって分離されている。電流を流すと、アルカリ金属の塩化物塩を使用した場合、陽極で塩素が生成され、陰極で水素およびアルコキシドイオンが生成される。アルカリ金属イオンが、それに対して選択的なセラミックを介して、中間室から陰極室に移動することで、電荷のバランスが保たれる。中間室と陽極室との間の電荷バランスは、陽イオン交換膜が使用される場合は陽イオンの移動、または陰イオン交換膜が使用される場合は陰イオンの移動、または非特異的拡散バリアが使用される場合は両タイプのイオンの移動により生じる。これにより、陰極室内のアルカリ金属アルコキシドの濃度が上昇し、陽極液中のナトリウムイオンの濃度が低下する。

10

【0006】

20

NaSiCON固体電解質は、他の化合物の電気化学的製造にも使用される。

【0007】

国際公開第2014/008410号パンフレットには、チタン元素または希土類を製造するための電解プロセスが記載されている。この方法の基本は、塩化チタンをTiO₂と対応する酸とから生成し、これをナトリウムアルコキシドと反応させ、チタンアルコキシドおよびNaClを得て、最終的にチタン元素とナトリウムアルコキシドに電気分解することである。

【0008】

国際公開第2007/082092号パンフレットおよび国際公開第2009/059315号パンフレットは、バイオディーゼルの製造方法が記載されている。その方法では、NaSiCONを用いて電解的に生成されたアルコキシドの助けを借りて、まずトリグリセリドを対応するアルカリ金属トリグリセリドに転化し、第2工程で電解的に生成されたプロトンと反応させ、グリセロールとそれぞれのアルカリ金属水酸化物を得る。

30

【0009】

しかし、これらの固体電解質セラミックには通常、いくつかの欠点がある。電解槽の稼働中、槽内の温度変動が避けられず、その結果、固体電解質セラミックが膨張または収縮する。これらのセラミックは脆いため、これは、セラミックの破損につながる可能性がある。

【0010】

この問題は、電解操作において避けられない、起動と停止のプロセスを絶えず繰り返す場合に特に発生する。加熱および冷却の際、膨張と収縮の段階があり、それにより、電解槽内でセラミックが前後に移動する。セラミック内での力の分配は制御されないため、これらの移動は、セラミックの破損を引き起こす可能性がある。

40

【0011】

これにより完全性が失われ、塩水のアルコールへの漏出、あるいはその逆につながる可能性がある。その結果、電解生成物であるアルコキシド溶液は薄まってしまう。加えて、電解槽自体も完全性を失い、漏れが発生する可能性がある。

【0012】

したがって、本発明の目的は、これらの欠点を持たない電解槽を提供することである。

【0013】

50

この技術分野における従来の電解槽のさらなる欠点は、固体電解質が水性酸に対して長期安定性を持たないという事実から生じている。これは、陽極室での電解の際、（例えば、不均一化または酸素形成によりハロゲンを生成する場合の）酸化プロセスの結果として、pHが低下するという点で問題がある。これらの酸性条件は、このプロセスを工業規模で使用することができなくなる程までに、NaSICON固体電解質を攻撃する。この問題に対処するために、従来技術にはさまざまなアプローチが記載されている。

【0014】

例えば、従来技術には、三室槽が提案されている。これらは、例えば米国特許第6,221,225号明細書など、電気透析の分野で知られている。

【0015】

例えば、国際公開第2012/048032号パンフレットおよび米国特許出願公開第2010/0044242号明細書には、そのような三室槽内で次亜塩素酸ナトリウムおよび類似の塩素化合物を生成するための電気化学的プロセスが記載されている。槽の陰極室と中間室は、陽イオン透過性の固体電解質、例えばNaSICONによって分離されている。これを酸性陽極液から保護するために、中間室には、例えば、陰極室の溶液が供給される。米国特許出願公開第2010/0044242号明細書の図6には、次亜塩素酸ナトリウムを得るために、室の外側で、中間室の溶液を陽極室の溶液と混合し得ることも記載されている。

【0016】

このような槽は、アルカリ金属アルコキシドの生成または精製に関する従来技術でも提案されている。

【0017】

例えば、米国特許第5,389,211号明細書には、三室槽を使用する、アルコキシド溶液の精製方法が記載されている。その方法では、陽イオン選択性固体電解質または非イオン性仕切壁により、室が互いに区切られている。中間室は、陰極室からの精製アルコキシドまたは水酸化物溶液が、陽極室からの汚染溶液と混ざるのを防ぐために、緩衝室として使用される。

【0018】

ドイツ特許出願公開第4233191号明細書には、多室槽内および複数槽のスタック内での、塩およびアルコキシドからのアルコキシドの電解的回収が記載されている。

【0019】

国際公開第2008/076327号パンフレットには、アルカリ金属アルコキシドの製造方法が記載されている。これは、三室槽を使用し、その中間室には、アルカリ金属アルコキシドが充填されている（例えば、国際公開第2008/076327号パンフレットの段落[0008]および[0067]を参照）。これにより、中間室と陰極室とを分離する固体電解質が、電解の過程でより酸性を増す陽極室中の溶液から保護される。同様の構成が国際公開第2009/073062号パンフレットに記載されている。しかしながら、この構成には、緩衝液として消費され、かつ絶えず汚染されるアルカリ金属アルコキシド溶液が、所望の生成物であるという欠点がある。国際公開第2008/076327号パンフレットに記載された方法のさらなる欠点は、陰極室におけるアルコキシドの生成が、2つの膜または固体電解質を通るアルカリ金属イオンの拡散速度に左右される点である。これにより、今度はアルコキシドの生成が遅くなる。

【0020】

さらなる問題は、三室槽の幾何学的形状に起因する。このような室の中間室は、拡散バリアによって陽極室から分離され、イオン伝導性セラミックによって陰極室から分離されている。電解の際、これにより、pH勾配とデッドボリュームが不可避免的に発生する。これは、イオン伝導性セラミックを破損させ、その結果、電解に必要な電圧が増え、および/またはセラミックの破損につながる可能性がある。

【0021】

この効果は、電解室全体で生じるが、中間室はイオン伝導性セラミックにより境界され

10

20

30

40

50

ているため、中間室ではpHの低下が特に重要である。通常、ガスは陽極と陰極で生成され、これらの室内で少なくともある程度混合される。対照的に、中間室ではそのような混合が起こらず、その中でpH勾配が生じる。この望ましくない効果は、一般に塩水が電解槽を通して比較的ゆっくりとポンプで送られるという事実により助長される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】ドイツ特許出願公開第10360758号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2006/0226022号明細書

【特許文献3】国際公開第2005/059205号パンフレット

10

【特許文献4】国際公開第2014/008410号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2007/082092号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2009/059315号パンフレット

【特許文献7】米国特許第6,221,225号明細書

【特許文献8】国際公開第2012/048032号パンフレット

【特許文献9】米国特許出願公開第2010/0044242号明細書

【特許文献10】米国特許第5,389,211号明細書

【特許文献11】ドイツ特許出願公開第4233191号明細書

【特許文献12】国際公開第2008/076327号パンフレット

20

【特許文献13】国際公開第2009/073062号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

したがって、本発明のさらなる目的は、電解によるアルカリ金属アルコキシドの改良された製造方法と、そのような方法に特に適した電解槽とを提供することであった。これらは、前述の欠点を持たず、特に、pH勾配が発生する前の固体電解質の保護を改善し、従来技術と比較して反応物質の使用をより節約することを確保するものである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

2. 発明の簡単な説明

30

本発明によって対処される課題は、本発明の第1の態様による仕切壁Wによって解決される。仕切壁W<16>は、表面O_{KK}<163>を有する一方の側S_{KK}<161>と、側S_{KK}<161>と反対の側である、表面O_{A/MK}<164>を有する側S_{A/MK}<162>とを備えている。

【0025】

仕切壁W<16>は、2つの対向する部分R₁<201>およびR₂<202>から構成され、それらの間には少なくとも2つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスF_A<18>およびF_B<19>が配置されている枠要素R<2>も含んでいる。

同時に、R₁<201>は、表面O_{KK}<163>から直接接触可能であり、R₂<202>は、表面O_{A/MK}<164>から直接接触可能である。

40

枠要素R<2>は、枠要素R_R<20>および分離要素R_T<17>を形成し、枠要素R_R<20>は、表面O_{KK}<163>およびO_{A/MK}<164>を境界し、好ましくは完全に囲み、かつ枠要素R_T<17>は、仕切壁W<16>に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスの間に位置し、それらを互いに分離し、仕切壁W<16>に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、表面O_{KK}<163>および表面O_{A/MK}<164>の両方から直接接触可能である。

仕切壁W<16>は、R₁<201>およびR₂<202>が、端要素R_R<20>において少なくとも1つの固定要素B_R<91>によって互いに固定されており、かつR₁<201>およびR₂<202>が、分離要素R_T<17>において少なくとも1つの固定要素B_T<92>によって互いに固定されていることを特徴とする。

50

【 0 0 2 6 】

第 2 の態様では、本発明は、

少なくとも 1 つの入口 $Z_{KA} < 110 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KA} < 111 >$ と、陽極電極 $E_A < 113 >$ を備える内部構造 $I_{KA} < 112 >$ とを有する少なくとも 1 つの陽極室 $K_A < 11 >$ 、

少なくとも 1 つの入口 $Z_{KK} < 120 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KK} < 121 >$ と、陰極電極 $E_K < 123 >$ を備える内部構造 $I_{KK} < 122 >$ とを有する少なくとも 1 つの陰極室 $K_K < 12 >$ 、

必要に応じて、少なくとも 1 つの入口 $Z_{KM} < 130 >$ と、少なくとも 1 つの出口 $A_{KM} < 131 >$ と、内部構造 $I_{KM} < 132 >$ とを有する少なくとも 1 つの介装中間室 $K_M < 13 >$

を含む電解槽 $E < 1 >$ であり、

$I_{KA} < 112 >$ と $I_{KM} < 132 >$ は、拡散バリア $D < 14 >$ によって互いに区切られ、 $A_{KM} < 131 >$ は、接続 $V_{AM} < 15 >$ によって入口 $Z_{KA} < 110 >$ に接続され、接続 $V_{AM} < 15 >$ を経由して $I_{KM} < 132 >$ から $I_{KA} < 112 >$ へ液体を送ることができ、

電解槽 $E < 1 >$ が中間室 $K_M < 13 >$ を備えていない場合、 $I_{KA} < 112 >$ と $I_{KK} < 122 >$ は、本発明の第 1 の態様による仕切壁 $W < 16 >$ によって互いに区切られ、

電解槽 $E < 1 >$ が少なくとも 1 つの中間室 $K_M < 13 >$ を備えている場合、 $I_{KK} < 122 >$ と $I_{KM} < 132 >$ は、本発明の第 1 の態様による仕切壁 $W < 16 >$ によって互いに区切られ、

仕切壁 $W < 16 >$ 、特に分離要素 $R_T < 17 >$ に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、表面 $O_{KK} < 163 >$ を介して $S_{KK} < 166 >$ 側の内部構造 $I_{KK} < 122 >$ に直接接触し、かつ

電解槽 $E < 1 >$ が中間室 $K_M < 13 >$ を備えていない場合、仕切壁 $W < 16 >$ 、特に分離要素 $R_T < 17 >$ に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、表面 $O_{A/MK} < 164 >$ を介して $S_{A/MK} < 162 >$ 側の内部構造 $I_{KA} < 112 >$ に直接接触し、

電解槽 $E < 1 >$ が少なくとも 1 つの中間室 $K_M < 13 >$ を備えている場合、仕切壁 $W < 16 >$ 、特に分離要素 $R_T < 17 >$ に含まれる前記アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、表面 $O_{A/MK} < 164 >$ を介して $S_{A/MK} < 162 >$ 側の内部構造 $I_{KM} < 132 >$ に直接接触している、電解槽 $E < 1 >$ に関する。

【 0 0 2 7 】

第 3 の態様では、本発明は、

アルカリ金属アルコキシド XOR のアルコール ROH 溶液 L_1 を生成する方法であり、
 X はアルカリ金属陽イオン、 R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

() アルコール ROH を含む溶液 L_2 を K_K に通す工程 (1)、陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ性水溶液 L_3 を K_A に通す工程、 E_A と E_K の間に電圧を印加する工程 (3) を同時に進行させ、かつそれらを、中間室 K_M を備えない本発明の第 2 の態様による電解槽 E 内で実施するか、または

() アルコール ROH を含む溶液 L_2 を K_K に通す工程 (1)、陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ性水溶液 L_3 を K_M に通し、次に V_{AM} に通し、次に K_A に通す工程 (2)、 E_A と E_K の間に電圧を印加する工程 (3) を同時に進行させ、中間室 K_M を備える本発明の第 2 の態様による電解槽 E 内で実施し、

これにより、出口 A_{KK} において、 $L_2 < 22 >$ よりも XOR 濃度が高い溶液 L_1 が得られ、かつ

出口 A_{KA} において、 L_3 よりも S 濃度が低い水溶液 L_4 が得られる、方法に関する。

【 0 0 2 8 】

3 . 図面

3 . 1 図 1 A および図 1 B

図 1 A は、発明性のない電解槽 E を示す。これは、陰極室 $K_K < 12 >$ と陽極室 $K_A < 11 >$ を備えている。

【0029】

陰極室 $K_K < 12 >$ は、内部構造 $I_{KK} < 122 >$ 内の陰極電極 $E_K < 123 >$ と、入口 $Z_{KK} < 120 >$ と、出口 $A_{KK} < 121 >$ とを備えている。

陽極室 $K_A < 11 >$ は、内部構造 $I_{KA} < 112 >$ 内の陽極電極 $E_A < 113 >$ と、入口 $Z_{KA} < 110 >$ と、出口 $A_{KA} < 111 >$ とを備えている。

【0030】

2つの室は、二室槽 E の外壁 $< 80 >$ によって境界されている。内部構造 $I_{KK} < 122 >$ も、ナトリウムイオンを選択的に透過する $NaSiCON$ 固体電解質 $F_A < 18 >$ のシートからなる仕切壁によって、内部構造 $I_{KA} < 112 >$ から仕切られている。 $NaSiCON$ 固体電解質 $F_A < 18 >$ は、二室槽 E の深さおよび高さの全体にわたって延びている。仕切壁は、2つの側 $S_{KK} < 161 >$ および $S_{A/MK} < 162 >$ を有し、その表面 $O_{KK} < 163 >$ および $O_{A/MK} < 164 >$ は、それぞれの内部構造 $I_{KK} < 122 >$ または $I_{KA} < 112 >$ と接触している。

【0031】

$pH 10.5$ の塩化ナトリウム水溶液 $L_3 < 23 >$ が、重力方向と逆に、入口 $Z_{KA} < 110 >$ を経由して内部構造 $I_{KA} < 112 >$ に導入される。

【0032】

ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 $L_2 < 22 >$ が、入口 $Z_{KK} < 120 >$ を経由して内部構造 $I_{KK} < 122 >$ に送られる。

【0033】

同時に、陰極電極 $E_K < 123 >$ と陽極電極 $E_A < 113 >$ との間に電圧が印加される。これにより、電解質 $L_2 < 22 >$ 中のメタノールが還元され、内部構造 $I_{KK} < 122 >$ 内にメトキシドと H_2 が生じる ($CH_3OH + e^- \rightarrow CH_3O^- + 1/2 H_2$)。同時に、ナトリウムイオンが、内部構造 $I_{KA} < 112 >$ から $NaSiCON$ 固体電解質 $F_K < 18 >$ を通って、内部構造 $I_{KK} < 122 >$ に拡散する。全体として、これにより、内部構造 $I_{KK} < 122 >$ 内のナトリウムメトキシド濃度が上昇し、 $L_2 < 22 >$ と比較してナトリウムメトキシド濃度が高いナトリウムメトキシドのメタノール溶液 $L_1 < 21 >$ が得られる。

【0034】

内部構造 $I_{KA} < 112 >$ では、塩素イオンの酸化が起こり、塩素分子が生成される ($Cl^- \rightarrow 1/2 Cl_2 + e^-$)。出口 $A_{KA} < 111 >$ では、 $NaCl$ の含有量が $L_3 < 23 >$ と比較して低減された水溶液 $L_4 < 24 >$ が得られる。水中の塩素ガス (Cl_2) は、 $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOC l + HCl$ の反応に従って、次亜塩素酸と塩酸を生成し、さらに水分子と酸性反応を起こす。酸性は、 $NaSiCON$ 固体電解質 $F_A < 18 >$ に損傷を与える。

【0035】

図 1 B は、別の発明性のない電解槽 E を示す。この三室槽 E は、陰極室 $K_K < 12 >$ と、陽極室 $K_A < 11 >$ と、介装中間室 K_M とを備えている。

陰極室 $K_K < 12 >$ は、内部構造 $I_{KK} < 122 >$ 内の陰極電極 $E_K < 123 >$ と、入口 $Z_{KK} < 120 >$ と、出口 $A_{KK} < 121 >$ とを備えている。

陽極室 $K_A < 11 >$ は、内部構造 $I_{KA} < 112 >$ 内の陽極電極 $E_A < 113 >$ と、入口 $Z_{KA} < 110 >$ と、出口 $A_{KA} < 111 >$ とを備えている。

中間室 $K_M < 13 >$ は、内部構造 $I_{KM} < 132 >$ と、入口 $Z_{KM} < 130 >$ と、出口 $A_{KM} < 131 >$ とを備えている。

【0036】

内部構造 $I_{KA} < 112 >$ は、接続 $V_{AM} < 15 >$ を介して内部構造 $I_{KM} < 132 >$ に接続されている。

【0037】

10

20

30

40

50

三室は、三室槽 E の外壁 < 8 0 > によって境界されている。中間室 $K_M < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ も、ナトリウムイオンを選択的に透過する $NaSICON$ 固体電解質 $F_A < 1 8 >$ のシートからなる仕切壁によって、陰極室 $K_K < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KA} < 1 2 2 >$ から仕切られている。 $NaSICON$ 固体電解質 $F_A < 1 8 >$ は、三室槽 E の深さおよび高さの全体にわたって延びている。仕切壁は、2つの側 $S_{KK} < 1 6 1 >$ および $S_{A/MK} < 1 6 2 >$ を有し、その表面 $O_{KK} < 1 6 3 >$ および $O_{A/MK} < 1 6 4 >$ は、それぞれの内部構造 $I_{KK} < 1 2 2 >$ または $I_{KM} < 1 3 2 >$ と接触している。

【 0 0 3 8 】

中間室 $K_M < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ は、さらに、拡散バリア $D < 1 4 >$ によって、陽極室 $K_A < 1 1 >$ の内部構造 $I_{KA} < 1 1 2 >$ から同様に仕切られている。 $NaSICON$ 固体電解質 $F_A < 1 8 >$ および拡散バリア $D < 1 4 >$ は、三室槽 E の深さおよび高さの全体にわたって延びている。拡散バリア $D < 1 4 >$ は、陽イオン交換膜（スルホン化 $PTFE$ ）である。

【 0 0 3 9 】

図 1 B による実施形態では、接続 $V_{AM} < 1 5 >$ は、電解槽 E の外側に、特にチューブまたはホースにより形成され、その材料はゴム、金属およびプラスチックから選択される。接続 $V_{AM} < 1 5 >$ は、三室槽の仕切壁 $W_A < 8 0 >$ の外側で、中間室 $K_M < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ から陽極室 $K_A < 1 1 >$ の内部構造 $I_{KA} < 1 1 2 >$ へ液体をガイドすることができる。接続 $V_{AM} < 1 5 >$ は、中間室 $K_M < 1 3 >$ の底部で電解槽 E の外壁 $W_A < 8 0 >$ を貫通する出口 $A_{KM} < 1 3 1 >$ を、陽極室 $K_A < 1 1 >$ の底部で電解槽 E の外壁 $W_A < 8 0 >$ を貫通する入口 $Z_{KA} < 1 1 0 >$ に接続している。

【 0 0 4 0 】

$pH 10.5$ の塩化ナトリウム水溶液 $L_3 < 2 3 >$ が、重力方向に、入口 $Z_{KM} < 1 3 0 >$ を経由して中間室 K_M の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ に導入される。中間室 $K_M < 1 3 >$ からの出口 $A_{KM} < 1 3 1 >$ と、陽極室 $K_A < 1 1 >$ への入口 $Z_{KA} < 1 1 0 >$ との間に形成された接続 $V_{AM} < 1 5 >$ は、中間室 $K_M < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ を、陽極室 $K_A < 1 1 >$ の内部構造 $I_{KA} < 1 1 2 >$ に接続する。塩化ナトリウム溶液 $L_3 < 2 3 >$ は、この接続 $V_{AM} < 1 5 >$ を通って、内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ から内部構造 $I_{KA} < 1 1 2 >$ に送られる。ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 $L_2 < 2 2 >$ は、入口 $Z_{KK} < 1 2 0 >$ を経由して内部構造 $I_{KK} < 1 2 2 >$ に送られる。

【 0 0 4 1 】

同時に、陰極電極 $E_K < 1 2 3 >$ と陽極電極 $E_A < 1 1 3 >$ との間に電圧が印加される。これにより、電解質 $L_2 < 2 2 >$ 中のメタノールが還元され、内部構造 $I_{KK} < 1 2 2 >$ 内にメトキシドと H_2 が生じる ($CH_3OH + e^- \rightarrow CH_3O^- + 1/2 H_2$)。同時に、ナトリウムイオンが、中間室 $K_M < 1 3 >$ の内部構造 $I_{KM} < 1 3 2 >$ から、 $NaSICON$ 固体電解質 $F_A < 1 8 >$ を通って、内部構造 $I_{KK} < 1 2 2 >$ に拡散する。全体として、これにより、内部構造 $I_{KK} < 1 2 2 >$ 内のナトリウムメトキシド濃度が上昇し、 $L_2 < 2 2 >$ と比較してナトリウムメトキシド濃度が高いナトリウムメトキシドのメタノール溶液 $L_1 < 2 1 >$ が得られる。

【 0 0 4 2 】

内部構造 $I_{KA} < 1 1 2 >$ では、塩素イオンの酸化が起こり、塩素分子が生成される ($Cl^- \rightarrow 1/2 Cl_2 + e^-$)。出口 $A_{KA} < 1 1 1 >$ では、 $NaCl$ の含有量が $L_3 < 2 3 >$ と比較して低減された水溶液 $L_4 < 2 4 >$ が得られる。水中の塩素ガス (Cl_2) は、 $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOC l + HCl$ の反応に従って、次亜塩素酸と塩酸を形成し、さらに水分子と酸性反応を起こす。酸性は、 $NaSICON$ 固体電解質 $F_A < 1 8 >$ を損傷するが、三室槽内の配置により陽極室 $K_A < 1 1 >$ に限定され、電解槽 E 内の $NaSICON$ 固体電解質 $F_K < 1 8 >$ から遠ざけられる。これにより、電解槽 E の寿命が大幅に延びる。

【 0 0 4 3 】

3. 2 図 2 A および図 2 B

10

20

30

40

50

図 2 A は、本発明の仕切壁 W < 1 6 > を示す。表面 O_{KK} < 1 6 3 > を有する側 S_{KK} < 1 6 1 > は、図面の平面にあり、表面 O_{A/MK} < 1 6 4 > を有する側 S_{A/MK} < 1 6 2 > は、図 2 A では見えないが、図面の平面の裏側にある。

【 0 0 4 4 】

仕切壁 W < 1 6 > は、枠要素 R < 2 > の間に配置された 2 つの Na S I C O N 固体電解質セラミックス F_A < 1 8 > および F_B < 1 9 > を備えている。枠要素 R < 2 > は、2 つの部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > を備え、それらの間にセラミック F_A < 1 8 > および F_B < 1 9 > が配置されている。枠要素 R < 2 > は、端要素 R_R < 2 0 > および分離要素 R_T < 1 7 > を形成する。分離要素 R_T < 1 7 > は、Na S I C O N 固体電解質セラミック F_A < 1 8 > および F_B < 1 9 > の間にあり、これらを互いに分離している。分離要素 R_T < 1 7 > は、図 2 A および図 2 B において影付きで示される枠要素 R < 2 > の一部である。端要素 R_R < 2 0 > は、図 2 A および図 2 B において影無しで示される枠要素 R < 2 > の一部である。端要素 R_R < 2 0 > の領域にある 2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、8 つの固定要素 B_R < 9 1 > によって互いに固定され、分離要素 R_T < 1 7 > の領域にある 2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、1 つの固定要素 B_T < 9 2 > によって互いに固定されている。描かれた図は、図 3 A ~ 図 3 C で詳細に説明されている仕切壁 W < 1 6 > の断面 Q_{RR} < 1 6 5 > および Q_{RT} < 1 6 6 > を示している。Q_{RR} < 1 6 5 > および Q_{RT} < 1 6 6 > は、2 つの固体電解質セラミックス F_A < 1 8 > および F_B < 1 9 > のうちの 1 つの領域において、表面 O_{KK} < 1 6 3 > に対して直角に仕切壁 W と交差している。

10

20

【 0 0 4 5 】

図 2 B は、本発明の仕切壁 W < 1 6 > の別の実施形態を示す。これは、仕切壁 W < 1 6 > が 4 つの Na S I C O N 固体電解質セラミック F_A < 1 8 > 、F_B < 1 9 > 、F_C < 2 8 > 、F_D < 2 9 > を有し、F_A < 1 8 > 、F_B < 1 9 > 、F_C < 2 8 > 、F_D < 2 9 > が枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > の間に配置されている点を除いて、図 2 に示す実施形態に対応している。分離要素 R_T < 1 7 > は、十字形状である。端要素 R_R < 2 0 > の領域内にある 2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、1 2 個の固定要素 B_R < 9 1 > によって互いに固定され、分離要素 R_T < 1 7 > の領域内にある 2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、3 個の固定要素 B_T < 9 2 > によって互いに固定されている。表面 O_{KK} < 1 6 3 > を有する側 S_{KK} < 1 6 1 > は、図面の平面にあり、表面 O_{A/MK} < 1 6 4 > を有する側 S_{A/MK} < 1 6 2 > は、図 2 B では見えないが、図面の平面の裏側にある。

30

【 0 0 4 6 】

3 . 3 図 3 A ~ 図 3 C

図 3 A ~ 図 3 C はそれぞれ、連続点線より上側で、仕切壁 W < 1 6 > の端要素 R_R < 2 0 > の領域における、図 2 A および図 2 B に示される断面 Q_{RR} < 1 6 5 > の詳細図を示す。図 3 A および図 3 B はまた、連続点線の下側で、仕切壁 W < 1 6 > の分離要素 R_T < 1 7 > の領域における、図 2 A および図 2 B に示される断面 Q_{RT} < 1 6 6 > の詳細図を示す。表面 O_{KK} < 1 6 3 > を有する側 S_{KK} < 1 6 1 > は、図 3 A の右側にある。表面 O_{A/MK} < 1 6 4 > を有する側 S_{A/MK} < 1 6 2 > は、図 3 A の左側にある。

40

【 0 0 4 7 】

図 3 A では、固体電解質セラミック F_A < 1 8 > は、断面 Q_{RR} < 1 6 5 > において、枠要素を形成する 2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > と R₂ < 2 0 2 > の間に配置されている。これらは、点線で示すように、一体形状で、または互いに独立して存在してよい。好ましくは、それらは互いに分離されている。それらは、固定要素 B_R < 9 1 > としてのネジによって互いに固定され、その間に固体電解質セラミック F_A < 1 8 > がクランプされている。2 つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > と、固体電解質セラミックス F_A < 1 8 > との間には、シール D_i < 4 0 > が設けられることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

断面 Q_{RT} < 1 6 6 > では、分離要素 R_T < 1 7 > を構成する 2 つの枠部分 R₁ < 2 0

50

1 > および R 2 < 2 0 2 > の間に、2 つの固体電解質セラミックス F A < 1 8 > および F B < 1 9 > が配置されている。それらは、固定要素 B T < 9 2 > としてのネジによって互いに固定され、その間に固体電解質セラミックス F A < 1 8 > および F B < 1 9 > がクランプされ、好ましくはシールド D i < 4 0 > を備えている。

【 0 0 4 9 】

図 3 B は、2 つの断面 Q R R < 1 6 5 > および Q R T < 1 6 6 > それぞれのさらなる実施形態を示す。これは、2 つの固定要素 B R < 9 1 > および B T < 9 2 > がフック B H < 9 3 > により形成される点を除いて、図 3 A に示す実施形態に対応している。これらのフックは、各枠部分 R 1 < 2 0 1 > または R 2 < 2 0 2 > と一緒になった（本明細書で示すような）一体形状であってもよく、またはそれらに接合されていてもよい。それらは互いに係合し、2 つの枠部分 R 1 < 2 0 1 > および R 2 < 2 0 2 > を互いに固定することができる。

10

【 0 0 5 0 】

図 3 C は、断面 Q R R < 1 6 5 > のさらなる実施形態を示す。これは、端要素 R R < 2 0 > が丸い角を形成する点を除いて、図 3 A に示す実施形態に対応している。

【 0 0 5 1 】

3 . 4 図 4 A および図 4 B

図 4 A および図 4 B はそれぞれ、本発明の第 2 の態様による電解槽 E < 1 > を示す。これらはそれぞれ、仕切壁 W < 1 6 > が陰極室 K K < 1 2 > の内部構造 I K K < 1 2 2 > を、陽極室 K A < 1 1 > の内部構造 I K A < 1 1 2 > から分離している点を除いて、図 1 A に示す電解槽に対応している。仕切壁は、図 2 A または図 2 B に示されている仕切壁である。

20

【 0 0 5 2 】

この場合、図 4 A による実施形態では、固定要素 B R < 9 1 > および B T < 9 2 > としてネジが使用されている。仕切壁 W < 1 6 > の端要素 R R < 2 0 > の領域の断面 Q R R < 1 6 5 > と、仕切壁 W < 1 6 > の分離要素 R T < 1 7 > の領域の断面 Q R T < 1 6 6 > とは、いずれの場合も、図 3 A で説明されている通りである。

【 0 0 5 3 】

図 4 B による実施形態では、相互に係合するフック B H < 9 3 > が、固定要素 B R < 9 1 > および B T < 9 2 > として使用されている。仕切壁 W < 1 6 > の端要素 R R < 2 0 > の領域の断面 Q R R < 1 6 5 > と、仕切壁 W < 1 6 > の分離要素 R T < 1 7 > の領域の断面 Q R T < 1 6 6 > とは、いずれの場合も、図 3 B で説明されている通りである。

30

【 0 0 5 4 】

3 . 5 図 5 A および図 5 B

図 5 A は、本発明の第 2 の態様による電解槽 E 1 を示す。これは、仕切壁 W < 1 6 > が陰極室 K K < 1 2 > の内部構造 I K K < 1 2 2 > を、中間室 K M < 1 3 > の内部構造 I K M < 1 3 2 > から分離している点を除いて、図 1 B に示す電解槽に対応している。仕切壁 W < 1 6 > は、図 2 A または図 2 B に示されている仕切壁である。この場合、図 4 A による実施形態では、ねじが固定要素 B R < 9 1 > および B T < 9 2 > として使用されている。仕切壁 W < 1 6 > の端要素 R R < 2 0 > の領域の断面 Q R R < 1 6 5 > と、仕切壁 W の分離要素 R T < 1 7 > の領域の断面 Q R T < 1 6 6 > とは、いずれの場合も、図 3 A で説明されている通りである。

40

【 0 0 5 5 】

図 5 B は、本発明の第 2 の態様による電解槽 E 1 を示す。これは、図 5 A に示す電解槽 E < 1 > に対応しているが、次の 2 つの相違点がある。

相違点 1

中間室 K M < 1 3 > の内部構造 I K M < 1 3 2 > から陽極室 K A < 1 1 > の内部構造 I K A < 1 1 2 > への接続 V A M < 1 5 > は、電解槽 E < 1 > の外側に形成されておらず、むしろ、拡散バリア D < 1 4 > の穿孔を通して内側に形成されている。この穿孔は、拡散バリア D < 1 4 > 内に形成されてもよく、または拡散バリア D < 1 4 > の製造始めから拡

50

散バリア D < 1 4 > 内にすでに存在していてもよい（例えば、濾過布または金属ウィーブのような織物の場合）。

相違点 2

図 5 B による実施形態では、相互に係合するフック B_H < 9 3 > が固定要素 B_R < 9 1 > および B_T < 9 2 > として使用されている。仕切壁 W < 1 6 > の端要素 R_R < 2 0 > の領域の断面 Q_{R R} < 1 6 5 > と、仕切壁 W < 1 6 > の分離要素 R_T < 1 7 > の領域の断面 Q_{R T} < 1 6 6 > とは、いずれの場合も、図 3 B で説明されている通りである。

【 0 0 5 6 】

分離要素 R_T < 1 7 > は、図 6 A および図 6 B において影付きで示される枠要素 R < 2 > の一部である。

【 0 0 5 7 】

3 . 6 図 6 A および図 6 B

図 6 A は、本発明の仕切壁 W < 1 6 > のさらなる実施形態を、（左側に）表面 O_{K K} < 1 6 3 > を有する側 S_{K K} < 1 6 1 > の上面図で示す。そして、矢印の方向に見た曲線状クランプの詳細を示す側面図である。

【 0 0 5 8 】

これは、4つの Na S I C O N 固体電解質セラミック F_A < 1 8 >、F_B < 1 9 >、F_C < 2 8 > および F_D < 2 9 > で構成され、それらは、枠要素 R < 2 > の両半分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > の間に配置されている。枠要素 R < 2 > は、端要素 R_R < 2 0 > と分離要素 R_T < 1 7 > とを形成する。分離要素 R_T < 1 7 > は、十字形状であり、Na S I C O N 固体電解質セラミックス F_A < 1 8 >、F_B < 1 9 >、F_C < 2 8 > および F_D < 2 9 > の間に位置し、これらを互いに分離している。分離要素 R_T < 1 7 > は、図 6 A および図 6 B において影付きで示される枠要素 R < 2 > の一部である。端要素 R_R < 2 0 > は、図 6 A および図 6 B において影無しで示される枠要素 R < 2 > の一部である。端要素 R_R < 2 0 > の領域にある2つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、固定要素 B_R < 9 1 > によって互いに固定されている。そして、分離要素 R_T < 1 7 > の領域にある2つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > は、固定要素 B_T < 9 2 > によって互いに固定されている。それらは、必要に応じて、ヒンジ < 5 0 > により互いに接続されてもよい。いずれの場合も、シール D_i < 4 0 > としてのゴムリングが、各固体電解質セラミック F_A < 1 8 >、F_B < 1 9 >、F_C < 2 8 > および F_D < 2 9 > と、2つの枠部分 R₁ < 2 0 1 > および R₂ < 2 0 2 > と、の間に設けられることが好ましい。シール D_i < 4 0 > として機能するリングは、図 6 A の左側の正面図において点線の輪郭線で示されている。

【 0 0 5 9 】

図 6 B は、本発明の仕切壁 W < 1 6 > のさらなる実施形態を示す。これは、9個の Na S I C O N 固体電解質セラミック F_A < 1 8 >、F_B < 1 9 >、F_C < 2 8 >、F_D < 2 9 >、F_E < 3 0 >、F_F < 3 1 >、F_G < 3 2 >、F_H < 3 3 >、F_I < 3 4 > を含む点を除いて、図 6 A 記載の実施形態に対応している。さらに、枠要素 R < 2 > は、それぞれが穴 < 6 1 > を備えた4つの膨らみ < 6 0 >（「ウサギ耳」）をさらに有し、これにより、仕切壁を、適切な設計で例えば陰極室 K_K < 1 2 > に固定することができる。

【 0 0 6 0 】

4 . 発明の詳細な説明

4 . 1 仕切壁 W

本発明は、第 1 の態様において、仕切壁 W に関する。これは、電解槽、特に電解槽 E の仕切壁として特に適している。

【 0 0 6 1 】

したがって、一態様では、本発明は、仕切壁 W を備える電解槽、特に仕切壁 W を備える電解槽 E にも関する。

【 0 0 6 2 】

仕切壁 W は、分離要素 R_T によって互いに分離された、少なくとも2つのアルカリ金属

10

20

30

40

50

陽イオン伝導性固体電解質セラミックス（「アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス」を以下「ASC」と略記する） F_A および F_B を備えている。

【0063】

仕切壁Wは、互いに対向する2つの側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ を備え、これは、側 $S_{A/MK}$ が側 S_{KK} の反対側であることを意味する（その逆も同様）。2つの側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ は特に、互いに全く平行な平面を有している。

それ以外は、仕切壁Wの幾何学的形状は、さらなる制約を受けず、特にその仕切壁Wが使用される電解槽Eの断面に適合させることができる。例えば、直方体形状で長方形の断面を有してもよく、または円錐または円柱形状で円形の断面を有してもよい。

必要に応じて、仕切壁Wは、丸い角または膨らみを備えた直方体の形状でもよく、その膨らみには穴が設けられていてもよい。仕切壁Wは、仕切壁Wを電解槽に固定することができるか、あるいは仕切壁Wの2つの枠部分 R_1 および R_2 を互いに固定することができる膨らみ（「ウサギ耳」）を有している。

【0064】

仕切壁Wの側 S_{KK} は、面 O_{KK} を有し、仕切壁Wの側 $S_{A/MK}$ は面 $O_{A/MK}$ を有する。

【0065】

仕切壁Wは、枠要素Rを含んでいる。これは、2つの対向する部分、好ましくは二つ割りの R_1 および R_2 で構成され、その間には、少なくとも2つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体セラミック F_A および F_B が配置されている。 R_1 は、面 O_{KK} から直接接触可能であり、 R_2 は、面 $O_{A/MK}$ から直接接触可能である。

【0066】

枠要素Rは、枠要素 R_R および分離要素 R_T を形成し、枠要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ を境界し、好ましくは完全に取り囲んでいる。そして、枠要素 R_T は、仕切壁Wに含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスの間に位置し、これらを互いに分離している。したがって、仕切壁Wに含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスは、面 O_{KK} および面 $O_{A/MK}$ の両方から直接接触可能である。

【0067】

特徴「仕切壁」は、仕切壁Wが液密であることを意味する。これは、ASCと枠要素Rとが隙間なく隣接していることを意味する。したがって、枠要素Rと仕切壁に含まれるASCとの間に隙間は存在せず、隙間を通して水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水が S_{KK} 側から $S_{A/MK}$ 側に、またはその逆に流れることはない。

【0068】

仕切壁Wに含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスと各部分 R_1 または R_2 とが直接接触可能な面を介して対向する側が二対以上ある場合、本明細書の文脈において S_{KK} および $S_{A/MK}$ として表される一対の対向する側は、最大の表面積 O_{KK} および $O_{A/MK}$ を含む対であることが好ましい。二対の対向する側に含まれる表面積が同じである場合、当業者であれば、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ を有する S_{KK} および $S_{A/MK}$ として1つの対を選択することができる。

【0069】

仕切壁Wに含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスと各部分 R_1 または R_2 とが直接接触可能な面を介して対向する側が二対以上存在する仕切壁Wのうち、対向する側のそれぞれの対に含まれる表面積が異なる仕切壁Wが好ましい。この場合、本明細書の文脈において S_{KK} および $S_{A/MK}$ と呼ばれる対向する側の対は、最大表面積の O_{KK} および $O_{A/MK}$ を含むものである。

【0070】

本発明の第1の態様による仕切壁Wには、仕切壁Wが2つ以上のASC、例えば4個、9個または12個のASCを備える実施形態も含まれる。

【0071】

仕切壁Wでは、仕切壁Wに含まれるすべてのASCは、枠要素Rの分離要素 R_T によつ

10

20

30

40

50

て互いに分離されており、これは、A S C が別の A S C に直接隣接しないこと、すなわち、間に枠要素 R が存在しないことを意味する。

【0072】

仕切壁 W は、仕切壁 W に含まれる A S C が、表面 O_{KK} および表面 O_{A/MK} の両方から直接接触可能であることをさらに特徴とする。

【0073】

仕切壁 W に含まれる A S C に関して「直接接触可能」とは、表面 O_{KK} および O_{A/MK} の一部が、仕切壁 W に含まれる A S C の表面により形成されていることを意味し、仕切壁 W に含まれる A S C が、2つの表面 O_{KK} および O_{A/MK} から直接アクセス可能であることを意味する。そのため、例えば、水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水により、2つの表面 O_{KK} および O_{A/MK} においてそれらを濡らすことができる。 10

【0074】

仕切壁 W 内の A S C の配置に関してこれが意味するのは、仕切壁 W に含まれる各 A S C について、側 S_{KK} の表面 O_{KK} から、それぞれの A S C を完全に通過して、側 S_{A/MK} の表面 O_{A/MK} に至るルートが存在するということである。

【0075】

2つの枠要素 R₁ および R₂ は、表面 O_{KK} および O_{A/MK} から直接接触可能である。

【0076】

仕切壁 W に含まれる枠部分 R₁ に関して「直接接触可能」とは、表面 O_{KK} の一部が、枠部分 R₁ の表面により形成されていることを意味し、枠部分 R₁ は表面 O_{KK} から直接アクセス可能であることを意味する。そのため、例えば、水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水により、表面 O_{KK} においてそれを濡らすことができる。 20

【0077】

仕切壁 W に含まれる枠部分 R₂ に関して「直接接触可能」とは、表面 O_{A/MK} の一部が、枠部分 R₂ の表面によって形成されており、枠部分 R₂ が表面 O_{A/MK} から直接アクセス可能であることを意味する。そのため、例えば、水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水により、表面 O_{A/MK} においてそれを濡らすことができる。

【0078】

特に仕切壁 W 内の枠要素 R の配置に関してこれが意味するのは、側 S_{KK} の表面 O_{KK} から、R₁ 部分を通過し、次いで R₂ 部分を通過し（場合により、シールド i を通過し）、A S C は通過せずに、側 S_{A/MK} の表面 O_{A/MK} に至るルートが存在するということである。 30

【0079】

本発明の第1の態様における仕切壁 W の好ましい実施形態では、表面 O_{KK} の50%～95%、より好ましくは60%～90%、さらにより好ましくは70%～85%が、仕切壁 W に含まれる A S C により形成され、表面 O_{KK} の残りの部分は、さらにより好ましくは、枠部分 R₁ により形成される。

【0080】

本発明の第1の態様における仕切壁 W の好ましい実施形態では、表面 O_{A/MK} の50%～95%、より好ましくは60%～90%、さらにより好ましくは70%～85%も、仕切壁 W に含まれる A S C により形成され、表面 O_{A/MK} の残りの部分は、さらにより好ましくは、枠部分 R₂ により形成される。 40

【0081】

好ましい実施形態では、仕切壁 W、特に枠要素 R と A S C との間の仕切壁 W は、シールド i（例えば、図3A、図3Bおよび図3Cに示す）を備えている。これにより、特に効率的な方法で、仕切壁 W が液密であることが確保される。シールド i は、当業者により、各 A S C または各枠要素 R について選択され得る。

【0082】

シールド i は、特に、エラストマー、接着剤、好ましくはエラストマーからなる群から選択される材料を含んでいる。 50

【0083】

有用なエラストマーは、特に、ゴム、好ましくはエチレン・プロピレン・ジエンゴム（「EPDM」）、フルオロポリマーゴム（「FPM」）、パーフルオロポリマーゴム（「FFPM」）、またはアクリロニトリル・ブタジエンゴム（「NBR」）である。

【0084】

シールド1は、2つの枠部分R₁およびR₂が互いに固定され、ASCが2つの枠部分R₁およびR₂の間に配置される際に、圧縮されるように選択されることが好ましい。これにより、仕切壁Wの完全性がさらに高まる。

【0085】

好ましい実施形態では、仕切壁Wは、少なくとも4個のASCであるF_A、F_B、F_CおよびF_Dを備え、さらにより好ましくは、ちょうど4個のASCであるF_A、F_B、F_CおよびF_Dを備えている。

【0086】

さらに好ましい実施形態では、仕切壁Wは、少なくとも9個のASCであるF_A、F_B、F_C、F_D、F_E、F_F、F_G、F_HおよびF_Iを備え、さらにより好ましくは、ちょうど9個のASCであるF_A、F_B、F_C、F_D、F_E、F_F、F_G、F_HおよびF_Iを備えている。

【0087】

さらに好ましい実施形態では、仕切壁Wは、少なくとも12個のASCであるF_A、F_B、F_C、F_D、F_E、F_F、F_G、F_H、F_I、F_J、F_KおよびF_Lを備え、さらにより好ましくは、ちょうど12個のASCであるF_A、F_B、F_C、F_D、F_E、F_F、F_G、F_H、F_I、F_J、F_KおよびF_Lを備えている。

【0088】

仕切壁W内で互いに並んだ少なくとも2個のASCの本発明の配置は、従来技術の電解槽内の従来の仕切壁と比較して、電解槽の作動中に温度変動が生じた場合に、ASCにさらなる拡散方向をもたらす。従来技術の電解槽では、仕切壁として機能するNaSICONシートは、電解槽の外壁または固体プラスチックフレームによって枠組みされている。この方法では、NaSICON内での膨張の際に発生する機械的応力を分散させることはできず、セラミックの破損につながる可能性がある。

【0089】

対照的に、本発明の第1の態様における仕切壁W内の個々のASCは、分離要素R_Tに隣接している。表面OKKおよびOA/MKの端にあるASCの場合は、枠要素R_Rにも隣接している。これは有利な効果をもたらし、どちらもASCの長期安定性を高める。

- 各ASCは、さらに利用可能な自由度、すなわち、ASCが膨張可能な面積を有している。z方向の膨張（すなわち、仕切壁Wの水平面に対して直角にセラミックシートの厚さを越える膨張）だけでなく、xおよび/またはy方向の膨張、すなわち、仕切壁Wの水平面内の水平および垂直方向の膨張も可能である。例えば固体シートとしてのASCが電解槽の断面に広がり、電解槽の固体壁に隣接する場合には、この膨張の方向は存在しないか、または少なくとも大幅に制限される。

- 1個のASCのみを含む等しいサイズの仕切壁と比較して、複数の小さなASCに分割すると、より小さなASC内で発生する応力も絶対的に小さくなり、より迅速に消散できるため、ASCの破損につながる応力がそれほど早く蓄積できないという効果がある。

【0090】

その結果、仕切壁W内の「分割された」ASCについては、1枚のシートを使用する場合と比較して、破損の傾向が明らかに減少する。

【0091】

4.1.1 枠要素R

枠要素Rは、2つの対向する部分R₁およびR₂を備え、その間には、仕切壁Wに含まれる2つのアルカリ金属陽イオン伝導性固体セラミックスF_AおよびF_Bが配置されている。この配置は、当業者によく知られたすべての方法で行うことができる。特定の実施形

10

20

30

40

50

態では、2つの部分 R_1 および R_2 は、好ましくは枠要素 R 内で ASC をさらに安定させるシール Di を使用して、それらの間に ASC をクランプする。別の好ましい実施形態では、 ASC は、2つの枠部分 R_1 および R_2 に接着されている。この目的に使用される接着剤 KI は、電解条件下で安定である、当業者によく知られているすべての接着剤であり得る。好ましい KI には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂から選択される少なくとも1つの物質が含まれる。

【0092】

仕切壁 W は、枠要素 R の2つの部分 R_1 および R_2 を開閉できるヒンジを備えていてもよい。

【0093】

枠要素 R は、特に、プラスチック、ガラス、木材からなる群から選択される材料を含んでいる。より好ましくは、枠要素 R は、プラスチックを含んでいる。

さらにより好ましくは、そのプラスチックは、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルからなる群から選択されるものである。

【0094】

好ましい実施形態では、シール Di は、枠要素 R と、仕切壁 W に含まれる ASC との間に設けられる。これにより、仕切壁 W の液密性が向上する。

【0095】

枠要素 R は、端要素 R_R および分離要素 R_T を形成する。

【0096】

4. 1. 1. 1 分離要素 R_T

分離要素 R_T は、少なくとも2つの ASC の間に位置し、これらを互いに分離する枠要素 R の領域を指す。枠要素 R の領域としての分離要素 R_T は、2つの部分 R_1 および R_2 によって形成される。

【0097】

枠要素 R によって形成される適切な分離要素 R_T は、それによってそれぞれの ASC を互い分離して配置することができるすべての物体である。 ASC は、電解槽 E 内で陰極室を隣接する中間室または陽極室から液密に仕切る仕切壁 W の機能を損なわないように、分離要素 R_T に隙間なく隣接している。

【0098】

分離要素 R_T の形状は、特に仕切壁 W に含まれる ASC の数および形状に応じて、当業者によって選択されてよい。

【0099】

例えば、仕切壁 W が2個または3個の ASC を備える場合、これらは、分離要素 R_T として ASC 間に配置されたランドによってそれぞれ分離され得る（例えば、図2Aを参照）。

【0100】

仕切壁 W が ASC を4つ以上備える場合、これらは、十字形状（図2Bおよび図6Aを参照）または格子形状（図6Bを参照）の分離要素 R_T によって分離され得る。

【0101】

仕切壁 W が少なくとも4個の ASC を備えることが好ましい。そして、三次元すべてを ASC の熱膨張/収縮に完全に利用できるように、分離要素 R_T は十字形状または格子形状であることがさらに好ましい。

【0102】

分離要素 R_T は特に、各 ASC が分離要素内に嵌合またはクランプできるように形成されている。これは、仕切壁 W の製造において、対応する方法ですでに実施されていてもよい。

【0103】

分離要素 R_T は、プラスチック、ガラスおよび木材からなる群から選択される材料を含むことが好ましい。より好ましくは、分離要素 R_T はプラスチックを含んでいる。

10

20

30

40

50

さらにより好ましくは、そのプラスチックは、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル（「PVC」）からなる群から選択されるものである。PVCには、後塩素化ポリ塩化ビニル（「PVC-C」）も含まれる。

【0104】

4. 1. 1. 2 端要素 R_R

枠要素 R は、分離要素 R_T を形成するだけでなく、端要素 R_R も形成する。枠要素 R の領としての端要素 R_R は、2つの部分 R_1 および R_2 によって形成される。端要素 R_R （分離要素 R_T とは異なる）は、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスの間に配置されていない枠要素 R の領域であり、すなわち、アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスを互いに分離するものではない。

10

【0105】

端要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ を少なくとも部分的に、好ましくは完全に境界する。これが意味するのは、より具体的には、端要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ を少なくとも部分的に、好ましくは完全に取り囲んでいるということである。

【0106】

端要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ の一部である場合もあれば、そうでない場合もある。端要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ の一部であることが好ましい。

【0107】

端要素 R_R は、特に、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ から直接接触可能であるか、または直接接触可能ではない。

20

【0108】

端要素 R_R は、面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ から直接接触可能であることが好ましい。この好ましい実施形態では、 R_1 の一部としての端要素 R_R は、面 O_{KK} から直接接触可能であり、 R_2 の一部としての端要素 R_R は、面 $O_{A/MK}$ から直接接触可能である。

【0109】

仕切壁 W に含まれる端要素 R_R に関して「直接接触可能ではない」とは、端要素 R_R が、専ら、仕切壁 W の側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ ではない側の表面の少なくとも一部として形成されることを意味する。より具体的には、この場合の端要素 R_R は、仕切壁 W の側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ ではない側の表面積の少なくとも1%、より好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%、さらにより好ましくは100%を形成する。

30

【0110】

仕切壁 W に含まれる枠要素 R_R に関して「直接接触可能」とは、表面 O_{KK} の一部が枠要素 R_R の表面によって形成されていることを意味し、枠要素 R_R が表面 O_{KK} から直接アクセス可能であることを意味する。そのため、例えば水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水により、それを表面 O_{KK} で濡らすことができる。

【0111】

仕切壁 W に含まれる枠要素 R_R に関して「直接接触可能」とは、表面 $O_{A/MK}$ の一部が枠要素 R_R の表面によって形成されていることでもあり、枠要素 R_R が直表面 $O_{A/MK}$ から直接アクセス可能であることを意味する。そのため、例えば、水溶液、アルコール溶液、アルコールまたは水により、それを表面 $O_{A/MK}$ で濡らすことができる。これが仕切壁 W 内の端要素 R_R の配置に関して意味するのは、側 S_{KK} の表面 O_{KK} から、端要素 R_R を完全に通って、側 $S_{A/MK}$ の表面 $O_{A/MK}$ に至るルートが存在することである。

40

【0112】

これには、以下の実施形態が含まれる。

表面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ の端の一部が端要素 R_R によって形成されている。

（図2A、図2B、図6A、図6Bに示すように）表面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ の端は、端要素 R_R によって完全に形成されている。

【0113】

端要素 R_R は、仕切壁 W の側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ ではない側の表面の少なくとも一

50

部としてさらに形成され得る。より具体的には、端要素 R_R は、仕切壁 W の側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ ではない側の表面積の少なくとも 1 %、より好ましくは少なくとも 25 %、より好ましくは少なくとも 50 %、さらにより好ましくは 100 % を形成する。

【0114】

例えば、図 2 A および図 2 B は、端要素 R_R が、仕切壁 W の側 S_{KK} および $S_{A/MK}$ ではない側の表面を完全に形成する実施形態を示している。

【0115】

端要素 R_R は、プラスチック、ガラス、木材からなる群から選択される材料を含むことが好ましい。より好ましくは、端要素 R_R はプラスチックを含む。

さらにより好ましくは、そのプラスチックは、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル（「PVC」）からなる群から選択されるものである。PVC には、後塩素化ポリ塩化ビニル（「PVC-C」）も含まれる。

【0116】

さらに好ましい実施形態では、端要素 R_R および分離要素 R_T は、同じ材料を含み、両方ともプラスチックを含むことがさらにより好ましく、そのプラスチックは、さらにより好ましくはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、PVC-C から選択される。

【0117】

好ましい実施形態では、分離要素 R_T の少なくとも一部は、枠要素 R_R の少なくとも一部と一体に形成されている。これがより具体的に意味するのは、分離要素 R_T の少なくとも一部が端要素 R_R と合体しているということである。

【0118】

端要素 R_R の実施形態は、電解槽 E の外壁の一部として機能するというさらなる利点を有する。仕切壁 W のこの部分は、各内部構造 I_{KK} 、 I_{KA} または I_{KM} 内の溶液と接触しない。したがって、仕切壁 W のこの部分を固体電解質セラミックで形成するのは無駄である。さらに、外壁の間にクランプされているか、または外壁の一部を形成している仕切壁 W の部分は、脆い固体電解質セラミックでは耐えられないであろう力にさらされる。したがって、代わりに、耐破壊性の、より安価な材料が枠要素 R に選ばれる。

【0119】

4. 1. 2 固定要素 B_R および B_T 30

本発明の第 1 の態様における仕切壁 W は、 R_1 および R_2 が端要素 R_R において少なくとも 1 つの固定要素 B_R によって互いに固定され、 R_1 および R_2 が分離要素 R_T において少なくとも 1 つの固定要素 B_T によって互いに固定されていることを特徴とする。

【0120】

これに関連して、「端要素 R_R において」とは、「端要素 R_R の領域において」の意味である。

【0121】

これに関連して、「分離要素 R_T において」とは、「分離要素 R_T の領域において」の意味である。

【0122】

適切な固定要素 B_R および B_T は、2 つの枠部分 R_1 および R_2 を互いに固定するための当業者によく知られたすべての手段である。

【0123】

これらの固定要素 B_R および B_T は、特に、ヒンジ、クランプ、釘、ネジ、フックから選択され、好ましくはネジ、フックから選択され、最も好ましくはフックである。

【0124】

固定要素 B_R および B_T は、当業者によく知られた材料から作製され得る。

それらは、プラスチック、ガラス、木材からなる群から選択される材料を含むことが好ましい。プラスチックが特に好ましい。

さらにより好ましくは、そのプラスチックは、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩 50

化ビニル、PVC-Cからなる群から選択されるものである。

【0125】

さらにより好ましくは、少なくとも1つの固定要素 B_R および少なくとも1つの固定要素 B_T はそれぞれ、相互に係合するフック B_H の形態である。互いに固定された状態で、これらのフックは、特に仕切壁 W をまたぐことになる。

【0126】

この目的のために、 B_T として、相互に対向する対のフック B_H が、有利には、分離要素 R_T の領域において、2つの枠部分 R_1 および R_2 の相互に対面する側にそれぞれ形成され、これらは、枠部分 R_1 および R_2 の間のASCの配置に応じて、互いに、好ましくは可逆的に係合する。この実施形態では、枠要素 R_R が表面 O_{KK} および $O_{A/MK}$ から

10

【0127】

この目的のために、 B_R として、相互に対向する対のフック B_H が、有利には、端要素 R_R の領域において、2つの枠部分 R_1 および R_2 の相互に対面する側にそれぞれ形成され、これらは、枠部分 R_1 および R_2 の間のASCの配置に応じて、可逆的に互いに係合する。

【0128】

「2つの枠部分 R_1 および R_2 の相互に対面する側」とは、 R_1 の場合には、その面が面 O_{KK} から直接接触可能ではない2つの枠部分の側を指し、 R_2 の場合には、その面が面 $O_{A/MK}$ から直接接触可能ではない2つの枠部分の側を指す。これらは、特に、仕切壁 W 内のASCおよび/またはシール Di と接する面 R_1 および R_2 である。

20

【0129】

固定手段 B_R および B_T 、特にフックは、部品 R_1 および R_2 の少なくとも1つと一体形状であることが好ましい(図3B)。

【0130】

別の好ましい実施形態では、少なくとも1つの固定要素 B_R および少なくとも1つの固定要素 B_T はそれぞれ、相互に係合するフック B_H の形態である。

【0131】

好ましい実施形態では、フック B_H は、ASCが枠部分 R_1 および R_2 の間に配置される場合に係合し、そのため枠部分 R_1 および R_2 を互いに固定するように、分離要素 R_T の領域および端要素 R_R の領域において枠部分 R_1 および R_2 の両方に形成される。さらにより好ましくは、これは可逆的であり、フック B_H は互いに取り外すことができることを意味する。これは、例えば、フックが相互に移動可能であるように設計されることにより達成することができる。

30

【0132】

固定手段 B_R および B_T を端要素 R_R および分離要素 R_T の両方に取り付けることにより、驚くべきことだが、仕切壁 W の安定性が向上する。端要素 R_R の領域だけでなく分離要素 R_T の領域にも固定手段を使用することにより、外側の角だけでなく、枠要素 R の領域全体に圧縮力を導入することが可能となる。

【0133】

40

4. 1. 3 アルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス(「ASC」)

仕切壁 W に含まれる有用なアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミック F_A 、 F_B 等は、それを通過させて陽イオン、特にアルカリ金属陽イオン、さらにより好ましくはナトリウム陽イオンを $S_{A/MK}$ 側から S_{KK} 側へ輸送することができるすべての固体電解質である。このような固体電解質は、当業者に知られており、例えば、ドイツ特許出願公開第10 2015 013 155号明細書、国際公開第2012/048032号パンフレットの段落[0035]、[0039]、[0040]、米国特許出願公開第2010/0044242号明細書の段落[0040]、[0041]、ドイツ特許第10 360 758号明細書の段落[014]~[025]に記載されている。これらは、NaSICON、LiSICON、KSICONの名前で市販されている。ナトリウムイオン

50

伝導性固体電解質が好ましく、これがNaSiCON構造を有することがさらに好ましい。本発明に従って使用可能なNaSiCON構造は、例えば、N. Anantharamulu、K. Koteswara Rao、G. Rambabu、B. Vijaya Kumar、Velchuri Radha、M. VithalのJ Mater Sci 2011、46、2821～2837頁にも記載されている。

【0134】

仕切壁Wの好ましい実施形態では、仕切壁Wに含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体セラミックは、独立して、式 $M^{I}_{1+2w+x-y+z}M^{II}_wM^{III}_xZr^{IV}_{2-w-x-y}M^V_y(SiO_4)_z(PO_4)_{3-z}$ のNaSiCON構造を有する。

式中、 M^I は、 Na^+ 、 Li^+ から選択され、好ましくは Na^+ である。

10

M^{II} は、二価の金属陽イオンであり、好ましくは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} から選択され、より好ましくは Co^{2+} 、 Ni^{2+} から選択される。

M^{III} は、三価の金属陽イオンであり、好ましくは Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} から選択され、より好ましくは Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} から選択され、特に好ましくは Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} から選択される。

M^V は、五価の金属陽イオンであり、好ましくは V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} から選択される。

【0135】

20

ローマ数字のI、II、III、IV、Vは、各金属陽イオンが存在する酸化数を示している。

【0136】

w、x、y、zは実数で、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < w < 2$ 、 $0 < z < 3$ であり、w、x、y、zは、 $1 + 2w + x - y + z = 0$ かつ $2 - w - x - y = 0$ となるように選択される。

【0137】

本発明によれば、さらにより好ましくは、NaSiCON構造は、式 $Na_{(1+v)}Zr_2Si_vP_{(3-v)}O_{12}$ の構造を有する。式中、vは、 $0 < v < 3$ の実数である。最も好ましくは、 $v = 2.4$ である。

30

【0138】

本発明の第1の態様による仕切壁Wの好ましい実施形態では、仕切壁Wに含まれるASCは、同一の構造を有する。

【0139】

4.1.4 仕切壁Wの製造

仕切壁Wは、当業者に知られている方法により製造することができる。

【0140】

例えば、仕切壁Wに含まれるASCが、必要に応じてシールを備える適切な鋳造型に挿入され、枠要素Rが液体プラスチックにより鋳造され、次いで固化させるために放置されてよい（射出成形法）。固化の過程で、これがASCを取り囲む。固定要素 B_T および B_R は、枠要素R上に適切な形状により1つの鋳造物として設けられてよい（そして、枠要素Rと一体形状となる）。この実施形態では、相互に係合するフック B_H が固定手段として特に適している。

40

【0141】

あるいは、枠要素R、または枠部品 R_1 および R_2 は、別々に鋳造される。固定要素 B_T および B_R は、枠要素R上に適切な形状により1つの鋳造物として設けられてよい（そして、枠要素Rと一体形状となる）。この実施形態では、相互に係合するフック B_H が固定手段として特に適している。

【0142】

あるいは、必要に応じてシールDiを備えるASCを、枠部品 R_1 および R_2 の間に配

50

置することができ、次いで、固定要素 B_T および B_R を取り付けることができる。この目的に適した例は、枠部品 R_1 および R_2 の適切な切り欠きに打ち込まれ、これらを互いに固定するネジまたは釘である。

【0143】

4.2 電解槽 E

本発明の第1の態様の仕切壁 W は、電解槽 E の仕切壁として適している。

したがって、第2の態様では、本発明は、

少なくとも1つの入口 Z_{KA} と、少なくとも1つの出口 A_{KA} と、陽極電極 E_A を備える内部構造 I_{KA} とを有する少なくとも1つの陽極室 K_A 、

少なくとも1つの入口 Z_{KK} と、少なくとも1つの出口 A_{KK} と、陰極電極 E_K を備える内部構造 I_{KK} とを有する少なくとも1つの陰極室 K_K 、および

必要に応じて、少なくとも1つの入口 Z_{KM} と、少なくとも1つの出口 A_{KM} と、内部構造 I_{KM} とを有する少なくとも1つの介装中間室 K_M を含む電解槽 E であり、

I_{KA} と I_{KM} は、拡散バリア D によって互いに区切られ、 A_{KM} は、接続 V_{AM} によって入口 Z_{KA} に接続され、接続 V_{AM} を経由して I_{KM} から I_{KA} へ液体を送ることができ、

電解槽 E が中間室 K_M を備えていない場合、 I_{KA} と I_{KK} は、本発明の第1の態様による仕切壁 W によって互いに区切られ、

電解槽 E が少なくとも1つの中間室 K_M を備えている場合、 I_{KK} と I_{KM} は、本発明の第1の態様による仕切壁 W によって互いに区切られ、

仕切壁 $W < 16 >$ に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス、特に分離要素 R_T は、表面 O_{KK} を介して S_{KK} 側の内部構造 I_{KK} に直接接触し、かつ

電解槽 E が中間室 K_M を備えていない場合、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス、特に枠要素 R は、表面 $O_{A/MK}$ を介して $S_{A/MK}$ 側の内部構造 I_{KA} に直接接触し、

電解槽 E が少なくとも1つの中間室 K_M を備えている場合、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックス、特に枠要素 R は、表面 $O_{A/MK}$ を介して $S_{A/MK}$ 側の内部構造 I_{KM} に直接接触している、電解槽 E に関する。

【0144】

本発明の第2の態様における電解槽 E は、少なくとも1つの陽極室 K_A と、少なくとも1つの陰極室 K_K と、必要に応じて少なくとも1つの介装中間室 K_M とを備える。これには、2つ以上の陽極室 K_A および / または陰極室 K_K および / または中間室 K_M を有する電解槽 E も含まれる。これらの室がモジュールの形で互いに連結しているこのような電解槽は、例えば、東ドイツ特許出願公開第258143号明細書および米国特許出願公開第2006/0226022号明細書に記載されている。

【0145】

本発明の第2の態様における電解槽 E は、好ましい実施形態では、陽極室 K_A と、陰極室 K_K と、必要に応じて介装中間室 K_M とを備える。

【0146】

電解槽 E は、通常、外壁 W_A を有する。外壁 W_A は、特に、鋼、好ましくはゴム引き鋼、プラスチック、特に $Telene$ (登録商標) (熱硬化性ポリジシクロペンタジエン)、 PVC (ポリ塩化ビニル)、 $PVC-C$ (後塩素化ポリ塩化ビニル)、 $PVDF$ (ポリフッ化ビニリデン) からなる群から選択される材料から作られる。 W_A は、特に、入口と出口のために穴がけられていてよい。 W_A 内には、少なくとも1つの陽極室 K_A と、少なくとも1つの陰極室 K_K と、電解槽 E が1つの中間室 K_M を備える実施形態では少なくとも1つの介装中間室 K_M とがある。

【0147】

4.2.1 陰極室 K_K

10

20

30

40

50

陰極室 K_K は、少なくとも 1 つの入口 Z_{KK} と、少なくとも 1 つの出口 A_{KK} と、陰極電極 E_K を備える内部構造 I_{KK} とを有する。

【0148】

電解槽 E が中間室 K_M を備えていない場合、陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} は、本発明の第 1 の態様の仕切壁 W によって、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} から区切られる。電解槽 E が少なくとも 1 つの中間室 K_M を備えている場合、陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} は、本発明の第 1 の態様の仕切壁 W によって、中間室 K_M の内部構造 I_{KM} から区切られる。

【0149】

4. 2. 1. 1 陰極電極 E_K

陰極室 K_K は、陰極電極 E_K を備える内部構造 I_{KK} を備えている。この種の有用な陰極電極 E_K は、本発明の第 3 の態様における本発明による方法の条件下で安定である、当業者によく知られたすべての電極である。これらは、特に、国際公開第 2014/008410 号パンフレットの段落 [025] またはドイツ特許出願公開第 10360758 号明細書の段落 [030] に記載されている。この電極 E_K は、メッシュウール、三次元マトリックス構造、および「ボール」からなる群から選択され得る。陰極電極 E_K は、特に、鋼、ニッケル、銅、白金、白金メッキ金属、パラジウム、炭素担持パラジウム、チタンからなる群から選択される材料を含む。好ましくは、 E_K はニッケルを含む。

10

【0150】

中間室 K_M を備える、本発明の第 2 の態様による電解槽 E の実施形態では、中間室 K_M は、陽極室 K_A と陰極室 K_K との間にある。

20

【0151】

4. 2. 1. 2 入口 Z_{KK} および出口 A_{KK}

陰極室 K_K は、入口 Z_{KK} および出口 A_{KK} も含んでいる。これにより、陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} への液体、例えば溶液 L_2 の添加と、その中に存在する液体、例えば溶液 L_1 の除去とが可能になる。入口 Z_{KK} および出口 A_{KK} は、液体が陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} を通って流れるときに、液体が陰極電極 E_K と接触するように、陰極室 K_K に取り付けられている。これは、アルカリ金属アルコキシド XOR のアルコール ROH 溶液である溶液 L_2 が陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} を通って送られる際、本発明の第 3 の態様における本発明による方法の実施において、出口 A_{KK} で溶液 L_1 が得られるための前提条件である。

30

【0152】

入口 Z_{KK} および出口 A_{KK} は、当業者に知られている方法、例えば、液体の導入および排出を簡素化する外壁穴および対応する接続部（バルブ）によって、電解槽 E に取り付けられてよい。

【0153】

4. 2. 2 陽極室 K_A

陽極室 K_A は、少なくとも 1 つの入口 Z_{KA} と、少なくとも 1 つの出口 A_{KA} と、陽極電極 E_A を備える内部構造 I_{KA} を有する。

【0154】

電解槽 E が中間室 K_M を備えている場合、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} は、拡散バリア D によって中間室 K_M の内部構造 I_{KM} から区切られる。

40

【0155】

電解槽 E が中間室 K_M を備えていない場合、陽極室 K の内部構造 I_{KA} は、仕切壁 W によって陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} から区切られる。

【0156】

4. 2. 2. 1 陽極電極 E_A

陽極室 K_A は、陽極電極 E_A を備える内部構造 I_{KA} を備える。この種の有用な陽極電極 E_A は、本発明の第 3 の態様における本発明による方法の条件下で安定である、当業者によく知られているすべての電極である。これらは、特に、国際公開第 2014/008410 A 号パンフレットの段落 [024] またはドイツ特許出願公開第 10360758

50

号明細書の段落[031]に記載されている。この電極 E_A は、1つの層から構成されていてもよく、またはそれぞれが穿孔もしくは膨張してよい互いに平行な複数の平面層から構成されていてもよい。陽極電極 E_A は、特に、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、ニッケル、コバルト、タングステン酸ニッケル、チタン酸ニッケル、チタンまたはKovar（登録商標）（各成分が鉄：54質量%、ニッケル：29質量%、コバルト：17質量%であることが好ましい鉄・ニッケル・コバルト合金）などの担体上に担持された特に白金など貴金属からなる群から選択される材料を含む。さらに可能な陽極材料は、特に、ステンレス鋼、鉛、グラファイト、炭化タングステン、ニホウ化チタンである。好ましくは、陽極電極 E_A は、酸化ルテニウム/酸化イリジウムでコーティングされたチタン陽極を含む（ $RuO_2 + IrO_2 / Ti$ ）。

10

【0157】

4.2.2.2 入口 Z_{KA} および出口 A_{KA}

陽極室 K_K は、入口 Z_{KA} および出口 A_{KA} も含んでいる。これにより、陰極室 K_A の内部構造 I_{KA} への液体、例えば溶液 L_3 の添加と、その中に存在する液体、例えば溶液 L_4 の除去とが可能になる。入口 Z_{KA} および出口 A_{KA} は、液体が陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} を通して流れるときに、液体が陽極電極 E_A と接触するように、陽極室 K_A に取り付けられている。これは、塩 S の溶液 L_3 が陰極室 K_A の内部構造 I_{KA} を通して送られるとき、本発明の第3の態様における本発明による方法の実施において、出口 A_{KA} で溶液 L_4 が得られるための前提条件である。

20

【0158】

入口 Z_{KA} および出口 A_{KA} は、当業者に知られている方法、例えば、液体の導入および排出を簡素化する外壁穴および対応する接続部（バルブ）によって、電解槽 E に取り付けられてよい。電解槽 E が中間室 K_M を備えている特定の実施形態では、入口 Z_{KA} はまた、電解槽内に、例えば拡散バリア D の穿孔の形で存在してもよい。

【0159】

4.2.3 任意選択の中間室 K_M

本発明の第2の態様における電解槽 E は、中間室 K_M を有することが好ましい。任意選択の中間室 K_M は、陰極室 K_K と陽極室 K_A との間に位置している。それは、少なくとも1つの入口 Z_{KM} と、少なくとも1つの出口 A_{KM} と、内部構造 I_{KM} とを備える。

30

【0160】

電解槽 E が中間室 K_M を備えている場合、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} は、拡散バリア D によって中間室 K_M の内部構造 I_{KM} から区切られている。次いで、 A_{KM} は、液体が接続 V_{AM} を通して I_{KM} から I_{KA} へ誘導され得るように、接続 V_{AM} によって入口 Z_{KA} にも接続されている。

【0161】

4.2.3.1 拡散バリア D

任意選択の中間室 K_M の内部構造 I_{KM} は、拡散バリア D によって陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} から区切られ、仕切壁 W によって陰極室 K_K の内部構造 I_{KK} から区切られている。

40

【0162】

拡散バリア D に使用される材料は、本発明の第3の態様における本発明の方法の条件で安定であり、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} に存在する液体からのプロトンが、任意選択の中間室 K_M の内部構造 I_{KM} へ移動するのを防止または遅延させるすべての材料であり得る。

【0163】

使用される拡散バリア D は、特に、イオン非特異的な仕切壁または特定のイオンに対して透過性の膜である。拡散バリア D は、イオン非特異的な仕切壁であることが好ましい。

【0164】

非イオン特異的な仕切壁の材料は、特に、布地、特に繊維生地または金属ウィーヴ、ガラス、特に焼結ガラスまたはガラスフリット、セラミック、特にセラミックフリット、膜ダ

50

イアフラムからなる群から選択され、より好ましくは織物生地または金属ウィーヴであり、特に好ましくは織物生地である。織物生地は、プラスチック、より好ましくはPVC、PVC-C、ポリビニルエーテル(「PVE」)、ポリテトラフルオロエチレン(「PTFE」)から選択されるプラスチックを含むことが好ましい。

【0165】

拡散バリアDが「特定のイオンに対して透過性の膜」である場合、本発明に従ってこれが意味するのは、それぞれの膜が、他のイオンよりもそれを通過する特定のイオンの拡散を促進するということである。より具体的には、これが意味するのは、反対の電荷のイオンよりも、特定の電荷タイプのイオンの拡散を促進する膜である。さらにより好ましくは、特定のイオンに対して透過性の膜はまた、同じ電荷タイプの他のイオンよりも、ある電荷タイプの特定のイオンの拡散を促進する。

10

【0166】

拡散バリアDが「特定のイオンに対して透過性の膜」である場合、拡散バリアDは、特に、陰イオン伝導性膜または陽イオン伝導性膜である。

【0167】

本発明によれば、陰イオン伝導性膜は、陰イオンを選択的に伝導する膜、好ましくは特定の陰イオンを選択的に伝導する膜である。換言すれば、それらは、陽イオン、特にプロトンの拡散よりもアニオンの拡散を促進する。さらにより好ましくは、それらは、他の陰イオンの拡散よりも、特定の陰イオンの拡散をさらに促進する。

【0168】

本発明によれば、陽イオン伝導性膜は、陽イオンを選択的に伝導する膜、好ましくは特定の陽イオンを選択的に伝導する膜である。換言すれば、それらは、陰イオンの拡散よりも陽イオンの拡散を促進する。さらにより好ましくは、それらは、他の陽イオンの拡散よりも特定の陽イオンの拡散をさらに促進し、より好ましくは、プロトンよりも、プロトンではない陽イオン、より好ましくはナトリウム陽イオンの拡散を促進する。

20

【0169】

「他のイオンYの拡散よりも特定のイオンXの拡散を促進する」とは、より具体的には、当該膜の所定温度におけるX型イオンの拡散係数(単位： $\text{m}^2/\text{秒}$)が、当該膜のY型イオンの拡散係数よりも10倍、好ましくは100倍、好ましくは1000倍高いことを意味する。

30

拡散バリアDが「特定のイオンに対して透過性の膜」である場合、それは、陰イオン伝導性膜であることが好ましい。なぜなら、これは、プロトンの陽極室 K_A から中間室 K_M への拡散を特に効果的に防止するためである。

【0170】

使用される陰イオン伝導性膜は、特に、塩Sに含まれる陰イオンに対して選択的な膜である。そのような膜は、当業者に知られており、当業者によって使用されることができる。

【0171】

塩Sは、Xのハロゲン化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩または炭酸塩であることが好ましく、ハロゲン化物であることがさらに好ましい。

40

ハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物である。最も好ましいハロゲン化物は、塩化物である。

【0172】

使用される陰イオン伝導性膜は、ハロゲン化物、好ましくは塩化物に対して選択的な膜であることが好ましい。

【0173】

陰イオン伝導性膜は、例えば、M. A. Hickner、A. M. Herring、E. B. Coughlinによる高分子科学のジャーナル第B部：高分子物理学2013、51、1727～1735頁、C. G. Arges、V. Ramanani、P. N. Pintaurによる電気化学会インターフェース2010、19、31～35頁、国際公

50

開第 2 0 0 7 / 0 4 8 7 1 2 号パンフレット、および V o l k m a r M . S c h m i d t による電気化学工学：基礎、反応技術、プロセス最適化、第 1 版（2 0 0 3 年 1 0 月 8 日）の教科書第 1 8 1 頁に記載されている。

【 0 1 7 4 】

さらにより好ましくは、使用される陰イオン伝導性膜は、したがって、ポリエチレン、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリスチレン、ポリプロピレン、およびポリパーフルオロエチレンなどのフッ素化膜、好ましくはポリスチレンから特に選択される有機ポリマーである。これらは、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $=NR^+$ 、 $-PR_3^+$ から選択される共有結合した官能基を有する。式中、R は、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、または他の陽イオン性基である。それらは、好ましくは、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ および $-NR_3^+$ から選択される、より好ましくは $-NH_3^+$ および $-NR_3^+$ から選択される、さらにより好ましくは $-NR_3^+$ である、共有結合した官能基を有する。

【 0 1 7 5 】

拡散バリア D が陽イオン伝導性膜である場合、それは特に、塩 S に包まれる陽イオンに対して選択的な膜である。さらにより好ましくは、拡散バリア D はアルカリ金属陽イオン伝導性膜であり、さらにより好ましくはカリウムおよび / またはナトリウムイオン伝導性膜であり、最も好ましくはナトリウムイオン伝導性膜である。

【 0 1 7 6 】

陽イオン伝導膜は、例えば、V o l k m a r M . S c h m i d t による電気化学工学：基礎、反応技術、プロセス最適化、第 1 版（2 0 0 3 年 1 0 月 8 日）の教科書第 1 8 1 頁に記載されている。

【 0 1 7 7 】

さらにより好ましくは、使用される陽イオン伝導性膜は、したがって、ポリエチレン、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリスチレン、ポリプロピレン、およびポリパーフルオロエチレンなどのフッ素化膜、好ましくはポリスチレンおよびポリパーフルオロエチレンから特に選択される有機ポリマーである。これらは、（ドイツ特許出願公開第 1 0 2 0 1 0 0 6 2 8 0 4 号明細書、米国特許第 4 , 8 3 1 , 1 4 6 号明細書に記載の） $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ および $-PO_2H^-$ 、好ましくは $-SO_3^-$ から選択される共有結合した官能基を有する。

【 0 1 7 8 】

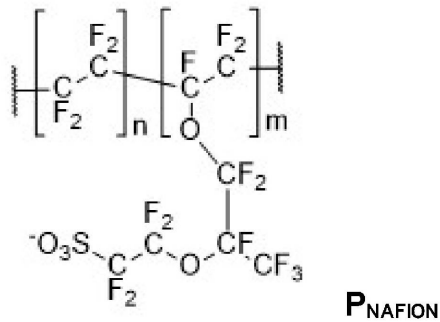
これは、例えば、スルホン化ポリパーフルオロエチレン（N a f i o n（登録商標）、C A S 番号：3 1 1 7 5 - 2 0 - 9）であり得る。これらは、例えば、国際公開第 2 0 0 8 / 0 7 6 3 2 7 号パンフレットの段落 [0 5 8]、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 4 4 2 4 2 号明細書の段落 [0 0 4 2] または米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 2 0 4 4 5 9 号明細書から当業者に知られており、N a f i o n（登録商標）、A c i p l e x（登録商標）F、F l e m i o n（登録商標）、N e o s e p t a（登録商標）、U l t r e x（登録商標）、P C - S K（登録商標）の商品名で市販されている。N e o s e p t a（登録商標）膜は、例えば、S . A . M a r e e v、D . Y u . B u t y l s k i i、N . D . P i s m e n s k a y a、C . L a r c h e t、L . D a m m a k、V . V . N i k o n e n k o による膜科学のジャーナル 2 0 1 8、5 6 3、7 6 8 ~ 7 7 6 頁に記載されている。

【 0 1 7 9 】

陽イオン伝導性膜が拡散バリア D として使用される場合、これは、例えば、スルホン酸基で官能化されたポリマー、特に下記の式 P N A F I O N のポリマーであり得る。式中、n および m は、独立して、1 ~ 1 0⁶ の整数、好ましくは 1 0 ~ 1 0⁵ の整数、より好ましくは 1 0² ~ 1 0⁴ の整数であり得る。

【 0 1 8 0 】

【化 1】



10

【0181】

4. 2. 3. 2 入口 Z_{KM} および出口 A_{KM}

任意選択の中間室 K_M には、入口 Z_{KM} と出口 A_{KM} も含まれる。これにより、中間室 K_M の内部構造 I_{KM} への液体、例えば溶液 L_3 の添加と、その中に存在する液体、例えば溶液 L_3 の陽極室 K_A への移送とが可能となる。

【0182】

入口 Z_{KM} および出口 A_{KM} は、当業者に知られている方法、例えば、液体の導入および排出を簡素化する外壁穴および対応する接続部（バルブ）によって、電解槽 E に取り付けられてよい。出口 A_{KM} はまた、例えば拡散バリア D の穿孔の形で、電解槽内に存在してよい。

20

【0183】

4. 2. 3. 3 接続 V_{AM}

本発明の第2の態様による電解槽 E では、液体が接続 V_{AM} を通って I_{KM} から I_{KA} に誘導されるように、出口 A_{KM} が接続 V_{AM} によって入口 Z_{KA} に接続されている。

【0184】

接続 V_{AM} は、電解槽 E 内および/または電解槽 E の外側に形成されてよく、好ましくは電解槽内に形成される。

【0185】

(1) 接続 V_{AM} が電解槽 E 内に形成される場合、接続 V_{AM} は、拡散バリア D の少なくとも1つの穿孔によって形成されることが好ましい。この実施形態は、特に、使用される拡散バリア D が非イオン特異的仕切壁、特に金属ウィーヴまたは織物生地である場合に好ましい。これは拡散バリア D として機能し、ウィーヴの特性上、接続 V_{AM} として機能する穿孔および隙間を最初から有している。

30

【0186】

(2) 以下に説明する実施形態は、特に、使用される拡散バリア D が特定のイオンに対して透過性の膜である場合に好ましい。この実施形態では、接続 V_{AM} は、電解槽 E の外側に形成される。特に、外壁 W_A を通る出口 A_{KM} が、中間室の内部構造 I_{KM} から、好ましくは中間室 K_M の底部に形成され、入口 Z_{KM} がより好ましくは中間室 K_M の上端にあり、かつ外壁 W_A を通る入口 Z_{KA} が、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} から、好ましくは陽極室 K_A の底部に形成されるという点で、接続 V_{AM} は、電解槽 E の外側で動作する A_{KM} と Z_{KA} との接続によって形成されることが好ましい。これらは、導管、例えばパイプまたはホース、好ましくはゴムおよびプラスチックから選択される材料を含むものによって接続されている。次いで、出口 A_{KA} は、陽極室 K_A の上端にあることがより好ましい。

40

【0187】

「中間室 K_M の底部の出口 A_{KM} 」とは、溶液 L_3 が重力方向に沿って中間室 K_M から出るように、出口 A_{KM} が電解槽 E に取り付けられていることを意味する。

【0188】

「陽極室 K_A の底部にある入口 Z_{KA} 」とは、溶液 L_3 が重力に逆らって陽極室 K_A に

50

入るように、入口 Z_{KA} が電解槽 E に取り付けられていることを意味する。

【0189】

「中間室 K_M の上端にある入口 Z_{KM} 」とは、溶液 L_3 が重力方向に沿って中間室 K_M に入るように、入口 Z_{KM} が電解槽 E に取り付けられていることを意味する。

【0190】

「陽極室 K_A の上端にある出口 A_{KA} 」とは、溶液 L_4 が重力に逆らって陽極室 K_A から出るように、出口 A_{KA} が電解槽 E に取り付けられていることを意味する。

【0191】

この実施形態は、出口 A_{KM} が、中間室 K_M の底部の外壁 W_A によって形成され、入口 Z_{KA} が陽極室 K_A の底部の外壁 W_A によって形成される場合に特に有利であり、したがって好ましい。この配置により、陽極室 K_A 内で生成されたガスを、それらをさらに分離するために、 L_4 を用いて特に簡単な方法で陽極室 K_A から除去することが可能になる。

【0192】

接続 V_{AM} が電解槽 E の外側に形成される場合、特に図 5 A に示すように、 Z_{KM} および A_{KM} は、特に、中間室 K_M の外壁 W_A の両端に配置され（すなわち、例えば、電解槽の底部に Z_{KM} 、上端に A_{KM} 、またはその逆）、かつ Z_{KA} および A_{KA} は、陽極室 K_A の外壁 W_A の両端に配置される（つまり、電解槽 E の底部に Z_{KA} 、上端に A_{KA} 、またはその逆）。この幾何学的形状により、 L_3 は、必ず二室 K_M および K_A を通って流れる。 Z_{KA} および Z_{KM} を電解槽 E の同じ側に形成することが可能であり、その場合、 A_{KM} および A_{KA} も自動的に電解槽 E の同じ側に形成される。あるいは、 Z_{KA} および Z_{KM} は、電解槽 E の反対側に形成されてよく、この場合、 A_{KM} および A_{KA} も自動的に電解槽 E の反対側に形成される。

【0193】

(3) 接続 V_{AM} が電解槽 E 内に形成される場合、これは、特に、電解槽 E の上端または底部、好ましくは図 5 B に示される上端である電解槽 E の一方の側（「側 A」）が、入口 Z_{KM} と出口 A_{KA} を備え、拡散バリア D がこの側（「側 A」）から電解槽 E に向かって延びているが、電解槽 E の側 A と反対の側（「側 B」）までは完全に達しておらず、側 B は、電解槽 E の底部または上端であり、同時に、三室槽 E の高さの 50% 以上、好ましくは三室槽 E の高さの 60% ~ 99%、より好ましくは三室槽 E の高さの 70% ~ 95%、さらにより好ましくは三室槽 E の高さの 80% ~ 90%、さらにより好ましくは三室槽 E の高さの 85% を覆っていることにより、確保され得る。拡散バリア D は、三室槽 E の側 B に触れていないため、拡散バリア D と、三室槽 E の側 B の外壁 W_A と、の間に隙間が生じる。この場合、隙間は接続 V_{AM} になる。この幾何学的形状により、 L_3 は必ず二室 K_M および K_A を完全に通って流れる。

【0194】

これらの実施形態により、塩水溶液 L_3 が陽極電極 E_A と接触する前に、酸感受性固体電解質を通過して流れ、その結果、酸が形成されることが最も確実となる。

【0195】

本発明によれば、「電解槽 E の底部」とは、溶液（例えば、図 5 A の A_{KM} の場合には L_3 ）が重力方向に沿って電解槽 E から出る電解槽 E の側、または溶液（例えば、図 5 A および図 5 B の Z_{KK} の場合には L_2 、図 4 A および図 4 B の A_{KA} の場合には L_3 ）が重力に逆らって電解槽 E に供給される電解槽 E の側である。

本発明によれば、「電解槽 E の上端」とは、溶液（例えば、図 5 A および図 5 B の A_{KA} の場合には L_4 、 A_{KK} の場合には L_1 ）が重力に逆らって電解槽 E から出る電解槽 E の側、または溶液（例えば、図 5 A および図 5 B の Z_{KM} の場合には L_3 ）が重力方向に沿って電解槽 E に供給される電解槽 E の側面である。

【0196】

4. 2. 4 電解槽 E における仕切壁 W の配置

仕切壁 W は、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスと、好ましくは枠要素 R とが、表面 O_{KK} を介して側 S_{KK} で内部構造 I_{KK} に直接接触

するように、電解槽 E 内に配置されている。

【0197】

これは、側 S_{KK} 側の内部構造 I_{KK} が溶液 L_4 で完全に満たされたときに、溶液 L_4 が、表面 O_{KK} を介して仕切壁 W に含まれるすべてのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックと、かつ好ましくは部分 R_1 を介して枠要素 R とも接触するように、仕切壁 W が電解槽 E 内に配置されていることを意味する。そのため、仕切壁 W に含まれるすべての ASC からのイオン（例えば、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン）が溶液 L_4 に入ることができる。

【0198】

さらに、仕切壁 W は、電解槽 E が中間室 K_M を備えない実施形態では、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスと、好ましくは枠要素 R とが、表面 $O_{A/MK}$ を介して側 $S_{A/MK}$ で内部構造 I_{KA} と直接接触するように、電解槽 E 内に配置される。

【0199】

これが意味するのは、以下の通りである。電解槽 E が中間室 K_M を備えない実施形態では、仕切壁 W は、陽極室 K_A の内部構造 I_{KA} に隣接する。これらの実施形態では、仕切壁 W は、次のように電解槽 E 内に配置される：側面 $S_{AM/K}$ の内部構造 I_{KA} が溶液 L_3 で完全に満たされると、溶液 L_3 が、表面 $O_{A/MK}$ を介して仕切壁 W に含まれるすべてのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックと、好ましくは部分 R_2 を介して枠要素 R とも接触し、それにより、溶液 L_3 からのイオン（例えば、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン）が、仕切壁 W に含まれるすべての ASC に入ることができる。

【0200】

さらに、電解槽 E が少なくとも 1 つの中間室 K_M を備える場合、仕切壁 W は、仕切壁 W に含まれるアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックスと、特に枠要素 R とが、表面 $O_{A/MK}$ を介して側 $S_{A/MK}$ の内部構造 I_{KM} と直接接触するように電解槽 E 中に配置される。

【0201】

これが意味するのは、以下の通りである。電解槽 E が少なくとも 1 つの中間室 K_M を備える実施形態では、仕切壁 W は、中間室 K_M の内部構造 I_{KM} に隣接する。これらの実施形態では、仕切壁 W は、次のように電解槽 E 内に配置される：側面 $S_{AM/K}$ の内部構造 I_{KM} が溶液 L_3 で完全に満たされると、溶液 L_3 が、表面 $O_{A/MK}$ を介して仕切壁 W に含まれるすべてのアルカリ金属陽イオン伝導性固体電解質セラミックと、好ましくは部分 R_2 を介して枠要素 R とも接触し、それにより、溶液 L_3 からのイオン（例えば、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン）が、仕切壁 W に含まれるすべての ASC に入ることができる。

【0202】

本発明の第 2 の態様における電解槽 E の好ましい実施形態では、 ASC により形成される表面 O_{KK} 部分の少なくとも 50 %、特に少なくとも 70 %、好ましくは少なくとも 90 %、最も好ましくは 100 % が内部構造 I_{KK} と接触している。

【0203】

本発明の第 2 の態様における中間室を備えない電解槽 E の好ましい実施形態では、 ASC により形成される表面 $O_{A/MK}$ 部分の少なくとも 50 %、特に少なくとも 70 %、好ましくは少なくとも 90 %、最も好ましくは 100 % が内部構造 I_{KA} と接触している。

【0204】

本発明の第 2 の態様における少なくとも 1 つの中間室を備えた電解槽 E の好ましい実施形態では、 ASC により形成される表面 $O_{A/MK}$ 部分の少なくとも 50 %、特に少なくとも 70 %、好ましくは少なくとも 90 %、最も好ましくは 100 % が内部構造 I_{KM} と接触している。

【0205】

4.3 本発明による方法

本発明は、第3の態様において、アルカリ金属アルコキシドXORのアルコールROH溶液L₁の製造方法に関する。Xはアルカリ金属陽イオンであり、Rは炭素数1～4のアルキル基である。本発明の第3の態様による方法は、本発明の第2の態様の電解槽E内で実施される。

【0206】

Xは、好ましくは、Li⁺、K⁺、Na⁺からなる群、より好ましくはK⁺、Na⁺からなる群から選択される。最も好ましくは、X = Na⁺である。

【0207】

Rは、好ましくは、n-プロピル、イソ-プロピル、エチルおよびメチルからなる群、より好ましくはエチルおよびメチルからなる群から選択される。Rは最も好ましくはメチルである。

【0208】

4.3.1 中間室K_Mを備えない電解槽E内での本発明による方法

電解槽Eが中間室K_Mを備えていない場合は、工程(1)、工程(2)、工程(3)が同時に行われる。

【0209】

4.3.1.1 工程(1)

工程(1)では、アルコールROH、好ましくはアルカリ金属アルコキシドXORとアルコールROHとを含む溶液L₂が、K_Kを通して送られる。

【0210】

溶液L₂は水を含まないことが好ましい。本発明によれば、「水を含まない」とは、溶液L₂中のアルコールROHの重量を基準とした、溶液L₂中の水の重量(質量比)が1:10以下、より好ましくは1:20以下、さらにより好ましくは1:100以下、さらにより好ましくは0.5:100以下であることを意味する。

【0211】

溶液L₂がXORを含む場合、溶液L₂中のXORの質量割合は、溶液L₂全体に対し、特に0重量%～30重量%を超え、好ましくは5重量%～20重量%、より好ましくは10重量%～20重量%である、より好ましくは10重量%～15重量%、最も好ましくは13重量%～14重量%、非常に最も好ましくは13重量%である。

【0212】

溶液L₂がXORを含む場合、溶液L₂中のアルコールROHに対するXORの質量比は、特に1:100～1:5の範囲、より好ましくは1:25～3:20の範囲、さらにより好ましくは1:12～1:8の範囲、さらに好ましくは1:10である。

【0213】

4.3.1.2 工程(2)

工程(2)では、陽イオンとしてXを含む塩Sの中性またはアルカリ性水溶液L₃が、K_Aを通して送られる。

【0214】

塩Sは、Xのハロゲン化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩または炭酸塩であることが好ましく、ハロゲン化物であることがさらに好ましい。

【0215】

ハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物である。最も好ましいハロゲン化物は、塩化物である。

【0216】

水溶液L₃のpHは、7.0以上、好ましくは7～12の範囲、より好ましくは8～11の範囲、さらにより好ましくは10～11、最も好ましくは10.5である。

【0217】

溶液L₃中の塩Sの質量割合は、溶液L₃全体に対し、0重量%～20重量%を超え、好ましくは1重量%～20重量%、より好ましくは5重量%～20重量%、さらにより好

10

20

30

40

50

ましくは 10 重量% ~ 20 重量%、最も好ましくは 20 重量%であることが好ましい。

【0218】

4.3.1.3 工程 (3)

次に、工程 (3) において、 E_A と E_K との間に電圧が印加される。

【0219】

これにより、充電源から陽極へ電流が移動し、イオンを介して陰極へ電荷が移動し、そして最終的には充電源に電流が戻ることになる。充電源は、当業者に知られており、典型的には、交流を直流に変換し、変圧器を介して特定の電圧を生成することできる整流器である。

【0220】

これにより、次のような結果が生じる。

L_2 よりも XOR の濃度が高い溶液 L_1 が出口 A_{KK} で得られる。

L_3 よりも S の濃度が高い S の水溶液 L_4 が出口 A_{KA} で得られる。

【0221】

本発明の第3の態様による方法の工程 (3) では、特に、電流密度 (= 陽極室 K_A に存在する陽極液と接触する固体電解質の面積に対する、電解槽に供給される電流の比) が $10 \sim 8000 \text{ A/m}^2$ の範囲、より好ましくは $100 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ の範囲、さらにより好ましくは $300 \sim 800 \text{ A/m}^2$ の範囲、さらにより好ましくは 494 A/m^2 となるような電流が流れるような電圧が印加される。これは、当業者であれば標準的な方法で測定することができる。陽極室 K_A 内に存在する陽極液と接触する固体電解質の面積は、特に $0.00001 \sim 1.0 \text{ m}^2$ 、好ましくは $0.0001 \sim 2.5 \text{ m}^2$ 、より好ましくは $0.0002 \sim 0.15 \text{ m}^2$ 、さらにより好ましくは 2.83 cm^2 である。

【0222】

本発明の第3の態様による方法の工程 (3) は、 L_3 と L_2 の両方が、仕切壁 W に含まれる ASC と接触し、特に枠要素 R とも接触するように、室 K_A が少なくとも部分的に L_3 で満たされ、 K_K が少なくとも部分的に L_2 で満たされたときに実施されることは明らかであろう。

【0223】

工程 (3) において E_A と E_K の間で電荷の移動が起こるという事実は、 K_K と K_A に L_2 と L_3 がそれぞれ同時に負荷され、それらが回路が完成する程度に電極 E_A および E_K を覆うことを意味する。

【0224】

これは、特に、 L_3 の液体流が K_A を通って絶え間なく送られ、 L_2 の液体流が K_K を通って送られ、 L_3 の液体流が電極 E_A を覆い、 L_2 の液体流が電極 E_K を少なくとも部分的に、好ましくは完全に覆う場合に当てはまる。

【0225】

さらに好ましい実施形態では、本発明の第3の態様による方法は、連続的に実施される。すなわち、工程 (3) に従って電圧を印加しながら、工程 (1) および工程 (2) が連続的に実施される。

【0226】

工程 (3) の実施後、溶液 L_1 が出口 A_{KK} で得られ、 L_1 中の XOR の濃度は、 L_2 中の XOR の濃度よりも高い。 L_2 が既に XOR を含んでいる場合、 L_1 中の XOR の濃度は、 L_2 よりも、好ましくは $1.01 \sim 2.2$ 倍、より好ましくは $1.04 \sim 1.8$ 倍、さらにより好ましくは $1.077 \sim 1.4$ 倍、さらにより好ましくは $1.077 \sim 1.08$ 倍、最も好ましくは 1.077 倍高く、 L_1 および L_2 中の XOR の質量割合は、より好ましくは 10 重量% ~ 20 重量%、さらにより好ましくは 13 重量% ~ 14 重量% の範囲である。

【0227】

S 濃度が L_3 よりも低い、 S の水溶液 L_4 が出口 A_{KA} で得られる。

【0228】

10

20

30

40

50

水溶液 L_3 中の陽イオン X の濃度は、 $3.5 \sim 5$ モル / L の範囲であることが好ましく、 4 モル / L であることがより好ましい。水溶液 L_4 中の陽イオン X の濃度は、それぞれの場合に使用する水溶液 L_3 の濃度よりも 0.5 モル / L 低いことがより好ましい。

【0229】

より具体的には、本発明の第3の態様による方法の工程(1)～(3)は、 $20 \sim 70$ 、好ましくは $35 \sim 65$ 、より好ましくは $35 \sim 60$ 、さらに好ましくは $35 \sim 50$ の温度、 0.5 パール ~ 1.5 パール、好ましくは 0.9 パール ~ 1.1 パール、より好ましくは 1.0 パールの圧力で行われる。

【0230】

本発明による方法の第3の態様による工程(1)～(3)を行う過程で、通常、水素が陰極室 K_K 内で生成され、これは、出口 A_{KK} から溶液 L_1 とともに槽から除去され得る。次いで、本発明の特定の実施形態では、水素と溶液 L_1 の混合物が、当業者に知られている方法によって分離され得る。使用されるアルカリ金属化合物がハロゲン化物、特に塩化物である場合、塩素または他のハロゲンガスが陽極室 K_A 内で生成される可能性があり、これは出口 A_{KK} から溶液 L_4 とともに槽から除去され得る。さらに、酸素および/または二酸化炭素が生成される可能性もあるが、これらも同様に除去され得る。次いで、本発明の特定の実施形態では、塩素、酸素および/または CO_2 と溶液 L_4 との混合物が、当業者に知られている方法によって分離され得る。次いで、塩素、酸素および/または CO_2 ガスを溶液 L_4 から分離した後、これらを当業者に知られている方法で分離することも同様に可能である。

【0231】

4.3.2 中間室 K_M を備えた電解槽 E 内での本発明による方法

電解槽 E が少なくとも1つの中間室 K_M を備える場合、同時に進行する工程(1)、工程(2)、工程(3)が行われる。

【0232】

電解槽 E は、少なくとも1つの中間室 K_M を備え、次いで、同時に進行する工程(1)、工程(2)、工程(3)が行われることが好ましい。

【0233】

4.3.2.1 工程(1)

工程(1)では、アルコール ROH を含む、好ましくはアルカリ金属アルコキシド XOR とアルコール ROH とを含む溶液 L_2 が K_K を通って送られる。

【0234】

溶液 L_2 は水を含まないことが好ましい。本発明によれば、「水を含まない」とは、溶液 L_2 中のアルコール ROH の重量を基準とした溶液 L_2 中の水の重量(質量比)が $1:10$ 以下、より好ましくは $1:20$ 以下、さらにより好ましくは $1:100$ 以下、さらにより好ましくは $0.5:100$ 以下であることを意味する。

【0235】

溶液 L_2 が XOR を含む場合、溶液 L_2 中の XOR の質量割合は、溶液 L_2 全体に対し、特に、 0 重量% ~ 30 重量%を超え、好ましくは 5 重量% ~ 20 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 20 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 15 重量%、最も好ましくは 13 重量% ~ 14 重量%、非常に最も好ましくは 13 重量%である。

【0236】

溶液 L_2 が XOR を含む場合、溶液 L_2 中のアルコール ROH に対する XOR 質量比は、特に、 $1:100 \sim 1:5$ の範囲、より好ましくは $1:25 \sim 3:20$ の範囲、さらにより好ましくは $1:12 \sim 1:8$ の範囲、さらにより好ましくは $1:10$ である。

【0237】

4.3.2.2 工程(2)

工程(2)では、陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ性水溶液 L_3 が K_M を通り、次に V_{AM} を経由し、次に K_A を通って送られる。

【0238】

10

20

30

40

50

塩 S は、X のハロゲン化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩または炭酸塩であることが好ましく、ハロゲン化物であることがさらに好ましい。

【0239】

ハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物である。最も好ましいハロゲン化物は塩化物である。

【0240】

水溶液 L₃ の pH は、7.0 以上、好ましくは 7 ~ 12 の範囲、より好ましくは 8 ~ 11 の範囲、さらにより好ましくは 10 ~ 11、最も好ましくは 10.5 である。

【0241】

溶液 L₃ 中の塩 S の質量割合は、溶液 L₃ 全体に対し、0 重量% ~ 20 重量%を超え、好ましくは 1 重量% ~ 20 重量%、より好ましくは 5 重量% ~ 20 重量%、さらにより好ましくは 10 重量% ~ 20 重量%の範囲、最も好ましくは 20 重量%であることが好ましい。 10

【0242】

4.3.2.3 工程 (3)

次に、工程 (3) では、E_A と E_K との間に電圧が印加される。

【0243】

これにより、充電源から陽極へ電流が移動し、イオンを介して陰極へ電荷が移動し、そして最終的には充電源に電流が戻ることになる。充電源は、当業者に知られており、典型的には、交流を直流に変換し、変圧器を介して特定の電圧を生成することができる整流器 20 である。

【0244】

これにより、次のような結果が生じる。

L₂ よりも X O R の濃度が高い溶液 L₁ が出口 A_{KK} で得られる。

L₃ よりも S の濃度が高い S の水溶液 L₄ が出口 A_{KA} で得られる。

【0245】

本発明の第 3 の態様による方法の工程 (3) では、特に、電流密度 (= 中間室 K_M に存在する陽極液と接触する固体電解質の面積に対する、電解槽に供給される電流の比) が 10 ~ 8000 A / m² の範囲、より好ましくは 100 ~ 2000 A / m² の範囲、さらにより好ましくは 300 ~ 800 A / m² の範囲、さらにより好ましくは 494 A / m² となるような電流が流れるような電圧が印加される。これは、当業者であれば標準的な方法で測定することができる。中間室 K_M 内に存在する陽極液と接触する固体電解質の面積は、特に 0.00001 ~ 10 m²、好ましくは 0.0001 ~ 2.5 m²、より好ましくは 0.0002 ~ 0.15 m²、さらにより好ましくは 2.83 cm² である。 30

【0246】

本発明の第 3 の態様による方法の工程 (3) は、L₃ と L₂ の両方が、仕切壁 W に含まれる固体電解質と接触し、特に枠要素 R ととも接触するように、二室 K_M および K_A が少なくとも部分的に L₃ で満たされ、K_K が少なくとも部分的に L₂ で満たされたときに実施されることは明らかであろう。

【0247】

工程 (3) において E_A と E_K の間で電荷の移動が起こるという事実は、K_K、K_M および K_A に L₂ と L₃ が同時に負荷され、回路が完成する程度にそれらが電極 E_A および E_K を覆うことを意味する。 40

【0248】

これは、特に、L₃ の液体流が K_M、V_{AM} および K_A を通って絶え間なく送られ、L₂ の液体流が K_K を通り、L₃ の液体流が電極 E_A を覆い、L₂ の液体流が電極 E_K を少なくとも部分的に、好ましくは完全に覆う場合に当てはまる。

【0249】

さらに好ましい実施形態では、本発明の第 3 の態様による方法は、連続的に実施される。すなわち、工程 (3) に従って電圧を印加しながら、工程 (1) および工程 (2 50

）が連続的に実施される。

【0250】

工程（ 3 ）の実施後、溶液 L_1 が出口 A_{KK} で得られ、 L_1 中の XOR の濃度は、 L_2 中の XOR の濃度よりも高い。 L_2 が既に XOR を含んでいる場合、 L_1 中の XOR の濃度は、 L_2 よりも、好ましくは $1.01 \sim 2.2$ 倍、より好ましくは $1.04 \sim 1.8$ 倍、さらにより好ましくは $1.077 \sim 1.4$ 倍、さらにより好ましくは $1.077 \sim 1.08$ 倍、最も好ましくは 1.077 倍高く、 L_1 および L_2 中の XOR の質量割合は、より好ましくは 10 重量％ ~ 20 重量％、さらにより好ましくは 13 重量％ ~ 14 重量％の範囲である。

【0251】

S 濃度が L_3 よりも低い、 S の水溶液 L_4 が出口 A_{KA} で得られる。

【0252】

水溶液 L_3 中の陽イオン X の濃度は、 $3.5 \sim 5$ モル/L の範囲であることが好ましく、 4 モル/L であることがより好ましい。水溶液 L_4 中の陽イオン X の濃度は、それぞれの場合に使用する水溶液 L_3 の濃度よりも 0.5 モル/L 低いことがより好ましい。

【0253】

より具体的には、本発明の第3の態様による方法の工程（ 1 ） \sim （ 3 ）は、 $20 \sim 70$ 、好ましくは $35 \sim 65$ 、より好ましくは $35 \sim 60$ 、さらに好ましくは $35 \sim 50$ の温度、 0.5 パール ~ 1.5 パール、好ましくは 0.9 パール ~ 1.1 パール、より好ましくは 1.0 パールの圧力で行われる。

【0254】

本発明による方法の第3の態様による工程（ 1 ） \sim （ 3 ）を行う過程で、通常、水素が陰極室 K_K 内で生成され、これは、出口 A_{KK} から溶液 L_1 とともに槽から除去され得る。次いで、本発明の特定の実施形態では、水素と溶液 L_1 の混合物が、当業者に知られている方法によって分離され得る。使用されるアルカリ金属化合物がハロゲン化物、特に塩化物である場合、塩素または他のハロゲンガスが陽極室 K_A 内で生成される可能性があり、これは出口 A_{KK} から溶液 L_4 とともに槽から除去され得る。さらに、酸素および/または二酸化炭素が生成される可能性もあるが、これらも同様に除去され得る。次いで、本発明の特定の実施形態では、塩素、酸素および/または CO_2 と溶液 L_4 との混合物が、当業者に知られている方法によって分離され得る。次いで、塩素、酸素および/または CO_2 ガスを溶液 L_4 から分離した後、これらを当業者に知られている方法で分離することも同様に可能である。

【0255】

4.3.2.4 工程（ 1 ） \sim （ 3 ）のさらなる利点

工程（ 1 ） \sim 工程（ 3 ）を実施すると、従来技術に照らして予期されなかったさらなる驚くべき利点がもたらされる。本発明による方法の工程（ 1 ） \sim 工程（ 3 ）は、従来技術のように、緩衝液として陽極空間からのアルコキシド溶液を犠牲にすることなく、酸に不安定な固体電解質を腐食から保護する。したがって、本発明による方法は、生成物溶液を中間室に使用し、全体の転化率を低下させる国際公開第 $2008/076327$ 号パンフレットに記載の方法よりも効率的である。

【図面の簡単な説明】

【0256】

【図1】（ A ）発明性のない電解槽 E を示す。（ B ）別の発明性のない電解槽 E を示す。

【図2】（ A ）本発明の仕切壁 $W<16>$ を示す。（ B ）本発明の仕切壁 $W<16>$ の別の実施形態を示す。

【図3】（ A ）連続点線より上側で、仕切壁 $W<16>$ の端要素 $R_R<20>$ の領域における、図2 A および図2 B に示される断面 $Q_{RR}<165>$ の詳細図を示す。連続点線の下側で、仕切壁 $W<16>$ の分離要素 $R_T<17>$ の領域における、図2 A および図2 B に示される断面 $Q_{RT}<166>$ の詳細図を示す。（ B ）2つの断面 $Q_{RR}<165>$ および $Q_{RT}<166>$ それぞれのさらなる実施形態を示す。（ C ）断面 $Q_{RR}<165>$

10

20

30

40

50

のさらなる実施形態を示す。

【図 4】(A) 本発明の第 2 の態様による電解槽 E < 1 > を示す。(B) 本発明の第 2 の態様による電解槽 E < 1 > を示す。

【図 5】(A) 本発明の第 2 の態様による電解槽 E 1 を示す。(B) 本発明の第 2 の態様による電解槽 E 1 を示す。

【図 6】(A) 本発明の仕切壁 W < 1 6 > のさらなる実施形態を、(左側に) 表面 O_{KK} < 1 6 3 > を有する側 S_{KK} < 1 6 1 > の上面図で示す。そして、矢印の方向に見た曲線状クランプの詳細を示す側面図である。(B) 本発明の仕切壁 W < 1 6 > のさらなる実施形態を示す。

【実施例】

【0257】

5. 実験例

5.1 比較例 1

陽極室に 20 重量 % の NaCl の (水) 溶液を供給し、陰極室に 10 重量 % のメタノール性 SM 溶液を供給する陰極方法により、ナトリウムメトキシド (SM) を生成した。電解槽は、図 1 B に示すものに対応する 3 室で構成した。中間室と陽極室の間の接続は、電解槽の底部に取り付けられたホースによって設けた。陽極室と中間室は、 2.83 cm^2 の陰イオン交換膜 (Tokuyama AMX、ポリマー上にアンモニウム基) によって区切った。陰極室と中間室は、面積 2.83 cm^2 の NaSICON 型セラミックによって区切った。このセラミックは、式 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{2.0}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ の化学組成を有していた。

陽極液を、中間室を通して陽極室に移送した。陽極液の流量は $1 \text{ L} / \text{時間}$ 、陰極液の流量は $90 \text{ mL} / \text{時間}$ であり、 0.14 A の電流を印加した。気温は 35°C であった。電解を 5 V の定電圧で 500 時間 行った。

長期間にわたって中間室において pH 勾配が発生することが観察された。これは、電解の過程でイオンが電極へ移動したことと、陽極でのさらなる反応によって生成されたプロトンが拡散したこととに起因する。この pH の局所的上昇は、固体電解質を攻撃し、特に、非常に長い期間作動する場合に固体電解質の腐食および破損を引き起こす可能性があるため、望ましくない。

【0258】

さらに、電解槽が繰り返し起動および停止されると、加熱および冷却効果により、NaSICON セラミックが膨張および収縮する。さらに、NaSICON 膜が槽内で変位し得る。これは、セラミックの破損傾向が増大し、中間室から陰極室への電解液の漏洩につながり、電解生成物が水浸しになる可能性があるため、問題である。さらに、これにより槽の外壁に漏れ穴が生じ、電解液が外部に漏洩する可能性がある。

【0259】

5.2 比較例 2

たった 1 つの陽極室とたった 1 つの陰極室とを備え、陽極室が NaSICON 型セラミックによって陰極室から区切られた 2 室槽 (図 1 A) で、比較例 1 を再現した。したがって、この電解槽には、中間室が含まれていなかった。そのため、比較例 1 と比較して、セラミックの腐食がさらに速く、これは、電圧曲線の急速な上昇をもたらした。開始電圧値が 5 V 未満の場合、 100 時間 以内に 20 V 超に上昇した。

【0260】

5.3 実施例 1

枠内に 2 つの NaSICON セラミックを含む仕切壁が挿入され、ネジで固定されている図 5 A による電解槽を使用して、比較例 1 を再現した。

【0261】

この配置により、膨張および収縮プロセスの度合いが減少し、これがセラミックの耐用年数に貢献した。そして、漏れが防止されるため、よりクリーンな生成物溶液が得られた。

。

10

20

30

40

50

【 0 2 6 2 】

5 . 4 比較例 3

図 7 A に示すように枠内に 4 個の N a S I C O N セラミックスを含む仕切壁が挿入され、フックで固定された、図 5 B による電解槽を使用して、比較例 2 を再現した。ただし、相違点は、固定要素 B_T < 9 2 > (図 5 B の断面 < 1 6 6 >) が省かれた点である。

【 0 2 6 3 】

この配置により、膨張および収縮プロセスの度合いが減少し、これがセラミックスの耐用年数に貢献した。そして、漏れが防止されるため、よりクリーンな生成物溶液が得られた。しかし、枠 R が分離要素 R_T の領域においてたわみやすいことが観察され、したがって、この領域での仕切壁 W の安定性は低い。

10

【 0 2 6 4 】

5 . 5 実施例 2

分離要素 R_T の領域に固定要素 B_T < 9 2 > (相互に係合するフック) を取り付け、比較例 3 を再現した。これにより、圧縮力が仕切壁の各側の表面全体に分散され、仕切壁の安定性が向上した。

【 0 2 6 5 】

5 . 6 結果

電解サイクルの繰り返しによって生じる膨張および収縮プロセスにおいて、固体電解質セラミックス内の張力が緩和されると、電解室の延命につながる。本発明の実施例 1 および実施例 2 による実施では、これらの影響が低減され、固体電解質の安定性が増加する。

20

さらに、比較例 3 と比較すると、分離要素 R_T の領域に固定要素 B_T を設けることにより、枠要素から仕切壁内のセラミックスに加えられる圧縮力が均一に分散され、仕切壁 W の安定性が増大する。

本発明による方法において、本発明による三室槽を使用すると、固体電解質の腐食も防止され、同時に、中間室のためにアルカリ金属アルコキシド生成物を犠牲にする必要がなく、電圧は一定に保たれる。2 つの比較例 1 および比較例 2 の比較からすでに明らかなこれらの利点は、少なくとも 1 つの中間室を備える本発明による電解槽と、その中で行われる方法との驚くべき効果を明確に示している。

【 0 2 6 6 】

30

40

50

6. 図面中の符号

電解槽	E	<1>
陽極室	K _A	<11>
入口	Z _{KA}	<110>
出口	A _{KA}	<111>
内部構造	I _{KA}	<112>
陽極電極	E _A	<113>
陰極室	K _K	<12>
入口	Z _{KK}	<120>
出口	A _{KK}	<121>
内部構造	I _{KK}	<122>
陰極電極	E _K	<123>
中間室	K _M	<13>
入口	Z _{KM}	<130>
出口	A _{KM}	<131>
内部構造	I _{KM}	<132>
拡散バリア		<14>
接続	V _{AM}	<15>
仕切壁	W	<16>
側	S _{KK}	<161>
側	S _{A/MK}	<162>
表面	O _{KK}	<163>
表面	O _{A/MK}	<164>
端要素 R _R の断面	Q _{RR}	<165>
分離要素 R _T の断面	Q _{RT}	<166>
固体電解質セラミックス	F _A	<18>
固体電解質セラミックス	F _B	<19>
固体電解質セラミックス	F _C	<28>
固体電解質セラミックス	F _D	<29>
固体電解質セラミックス	F _E , F _F , F _G , F _H , F _I	<30>, <31>, <32>, <33>, <34>
枠要素	R	<2>
端要素	R _R	<20>
分離要素	R _T	<17>
枠部分	R ₁	<201>
枠部分	R ₂	<202>
シール	D i	<40>
ヒンジ		<50>
膨らみ (「ウサギ耳」)		<60>
追加穴		<61>
外壁	W _A	<80>
固定要素	B _R	<91>
固定要素	B _T	<92>
フック	B _H	<93>
アルコール ROH 中のアルカリ金属アルコキシド X O R	L ₁	<21>
アルコール ROH を含む溶液	L ₂	<22>
陽イオンとして X を含む塩 S の中性またはアルカリ 性水溶液	L ₃	<23>
S の水溶液 (溶液中、[S] _{L4} < [S] _{L3})	L ₄	<24>

10

20

30

40

50

【図面】

【 図 1 】

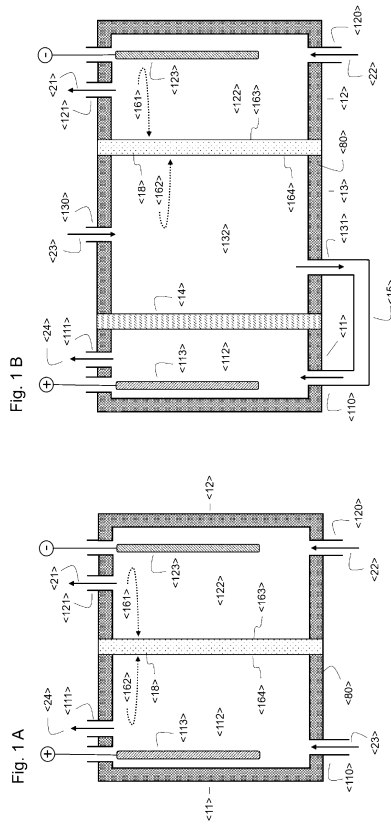


Fig. 1 B

Fig. 1 A

【 図 3 】

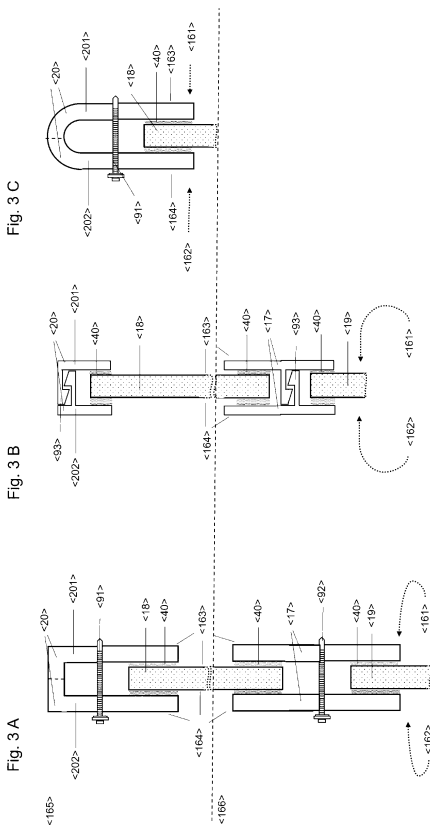


Fig. 3 A

Fig. 3 B

Fig. 3 C

【 図 2 】

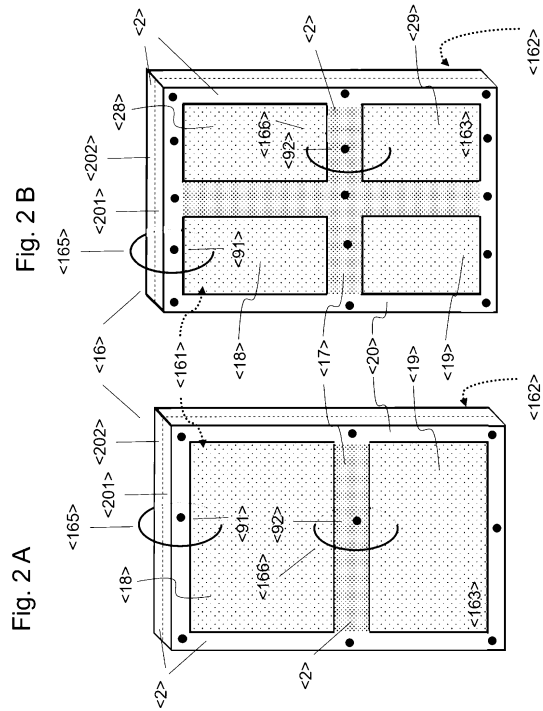


Fig. 2 A

Fig. 2 B

10

20

【 図 4 】

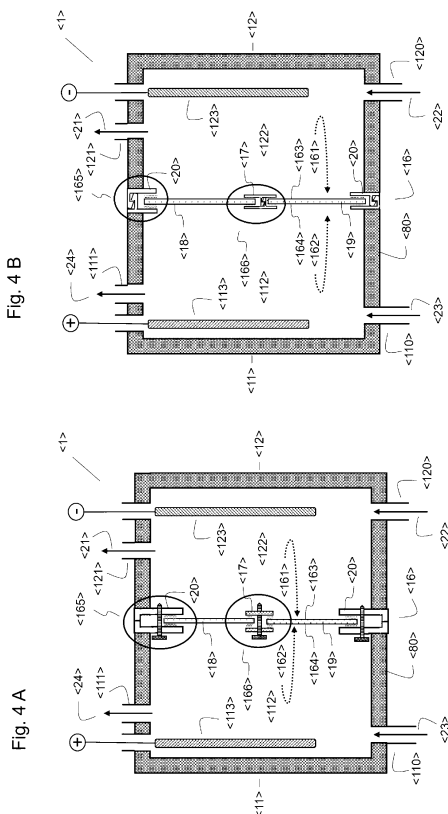


Fig. 4 A

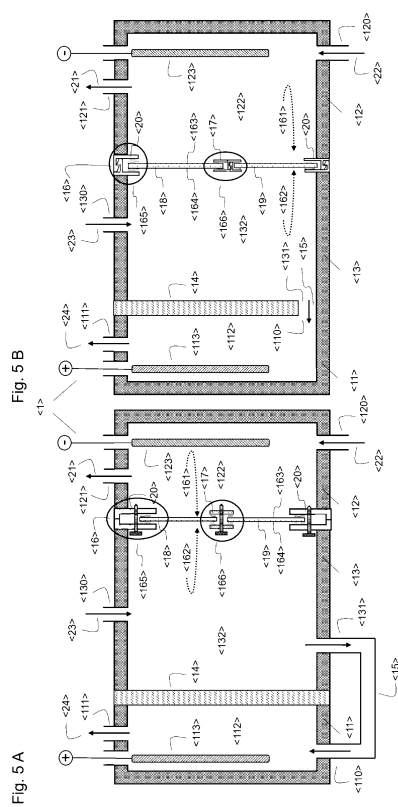
Fig. 4 B

30

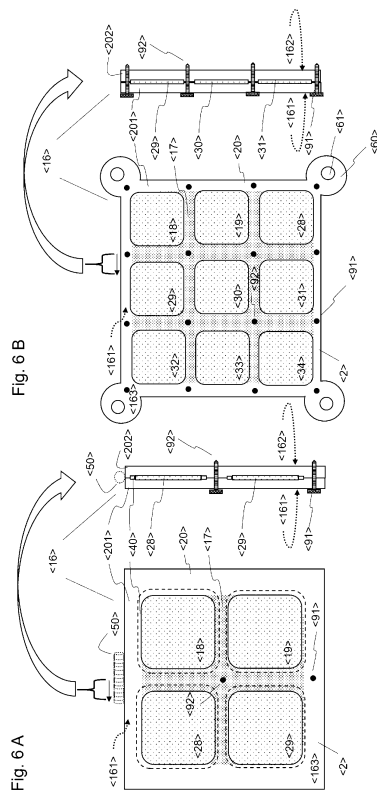
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2022/070127
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25B 3/07</i> (2021.01)i; <i>C25B 3/25</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/19</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/21</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/02</i> (2006.01)i; <i>C25B 13/07</i> (2021.01)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		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010181189 A1 (SUAREZ SCOTT R [US] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22) claims 1, 5, 8; figure 1 paragraphs [0033] - [0046]; figure 3	1-15
A	GB 2207685 A (OLIN CORP) 08 February 1989 (1989-02-08) page 17, paragraph 3 - page 18, paragraph 1; figures 7, 8	1-15
A	WO 2008076327 A1 (CERAMATEC INC [US]; JOSHI ASHOK [US] ET AL.) 26 June 2008 (2008-06-26) cited in the application abstract	8,15
A	US 2006226022 A1 (CERAMATEC INC) 12 October 2006 (2006-10-12) cited in the application abstract	8-15
<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 30 November 2022		Date of mailing of the international search report 08 December 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Desbois, Valérie Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/070127

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2010181189	A1	22 July 2010	EP	2387452	A2	23 November 2011
				US	2010181189	A1	22 July 2010
				WO	2010083528	A2	22 July 2010
GB	2207685	A	08 February 1989	BR	8803718	A	14 February 1989
				FI	883527	A	28 January 1989
				GB	2207685	A	08 February 1989
				HK	50692	A	17 July 1992
				KR	890002442	A	10 April 1989
				MY	103133	A	30 April 1993
				SG	60892	G	04 September 1992
				US	4770756	A	13 September 1988
WO	2008076327	A1	26 June 2008	DK	2092091	T3	24 April 2017
				EP	2092091	A1	26 August 2009
				ES	2621579	T3	04 July 2017
				JP	2010513710	A	30 April 2010
				US	2008142373	A1	19 June 2008
				WO	2008076327	A1	26 June 2008
US	2006226022	A1	12 October 2006	NONE			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/070127

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C25B3/07 C25B3/25 C25B9/19 C25B9/21 C25B13/02	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/181189 A1 (SUAREZ SCOTT R [US] ET AL) 22. Juli 2010 (2010-07-22) Ansprüche 1, 5, 8; Abbildung 1 Absätze [0033] - [0046]; Abbildung 3 -----	1-15
A	GB 2 207 685 A (OLIN CORP) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Seite 17, Absatz 3 - Seite 18, Absatz 1; Abbildungen 7, 8 -----	1-15
A	WO 2008/076327 A1 (CERAMATEC INC [US]; JOSHI ASHOK [US] ET AL.) 26. Juni 2008 (2008-06-26) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ----- -/-	8, 15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. November 2022		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/12/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Desbois, Valérie

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

Seite 1 von 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/070127

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2006/226022 A1 (CERAMATEC INC) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	8-15

10

20

30

40

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP2022/070127	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2010181189	A1	22-07-2010	EP	2387452 A2	23-11-2011
			US	2010181189 A1	22-07-2010
			WO	2010083528 A2	22-07-2010

GB 2207685	A	08-02-1989	BR	8803718 A	14-02-1989
			FI	883527 A	28-01-1989
			GB	2207685 A	08-02-1989
			HK	50692 A	17-07-1992
			KR	890002442 A	10-04-1989
			MY	103133 A	30-04-1993
			SG	60892 G	04-09-1992
			US	4770756 A	13-09-1988

WO 2008076327	A1	26-06-2008	DK	2092091 T3	24-04-2017
			EP	2092091 A1	26-08-2009
			ES	2621579 T3	04-07-2017
			JP	2010513710 A	30-04-2010
			US	2008142373 A1	19-06-2008

US 2006226022	A1	12-10-2006	KEINE		

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 2 5 B	13/04 (2021.01)	C 2 5 B	13/04	3 0 1
C 2 5 B	3/25 (2021.01)	C 2 5 B	3/25	
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,N E,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,J M,JO,JP,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,T H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW				
(72)発明者	ミカエル ホルン			
	ドイツ連邦共和国 5 3 8 5 9	ニーダーカッセル	バーンホフシュトラッセ 5 7	エー
(72)発明者	パトリック ステンネル			
	ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 2	ハーナウ	マーティン ルーサー キング シュトラッセ 2 2	ビー
(72)発明者	トビアス スタットミュラー			
	ドイツ連邦共和国 6 3 5 0 0	ゼーリゲンシュタット	ケッテレルシュトラッセ 3	
(72)発明者	ヨハネス ラウー			
	ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 7	ハーナウ	タウベンコップフ 1	
(72)発明者	ジャッター マルテル			
	ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 5	ダルムシュタット	アム クリングスアッカー 6	
F ターム (参考)	4K021	AC04 AC27 BA06 BC01 CA04 CA08 DB06 DB40 DB48 DC15		
		EA05		