

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525855

(P2017-525855A)

(43) 公表日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C25C 1/00 (2006.01)	C25C 1/00 301A	4K021
H01M 12/08 (2006.01)	H01M 12/08 K	4K058
H01M 4/90 (2006.01)	H01M 4/90 B	5H018
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 B	5H026
C25C 1/22 (2006.01)	C25C 1/22	5H032
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-512652 (P2017-512652)
(86) (22) 出願日 平成27年5月12日 (2015.5.12)
(85) 翻訳文提出日 平成28年12月27日 (2016.12.27)
(86) 国際出願番号 PCT/US2015/030286
(87) 国際公開番号 W02015/175476
(87) 国際公開日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
(31) 優先権主張番号 61/992, 112
(32) 優先日 平成26年5月12日 (2014.5.12)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 516340076
レディ ヨフナ
アメリカ合衆国 52240 アイオワ州
アイオワ シティ サウス サミット
ストリート 905
(74) 代理人 100102978
弁理士 清水 初志
(74) 代理人 100102118
弁理士 春名 雅夫
(74) 代理人 100160923
弁理士 山口 裕孝
(74) 代理人 100119507
弁理士 刑部 俊
(74) 代理人 100142929
弁理士 井上 隆一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ランタニドおよびアクチニドの電気化学反応

(57) 【要約】

作用電極において溶媒中でランタニドまたはアクチニドを電気化学的に反応させることを提供し、ここで溶媒は、少なくとも3の誘電率を有するアセトニトリルなどの有機溶媒を含み；溶媒系は電解質をさらに含み；作用電極はフルオロスルホネート膜などのイオン伝導性膜またはイオン透過性膜を含み；イオン伝導性膜またはイオン透過性膜とは異なるトリフレートなどの少なくとも1つの配位子が存在し；配位子はイオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似しており；かつ場合によっては、電気化学的酸化または還元は、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる。電気化学的方法、同定、および分離の改善を実現することができる。また、カソードにおいて酸素還元反応(ORR)を使用するように改変されており、カソードが磁性改質されているか、あるいは、電解質が少なくとも1つのランタニドもしくはアクチニド、またはその両方を含む、電気化学デバイス。

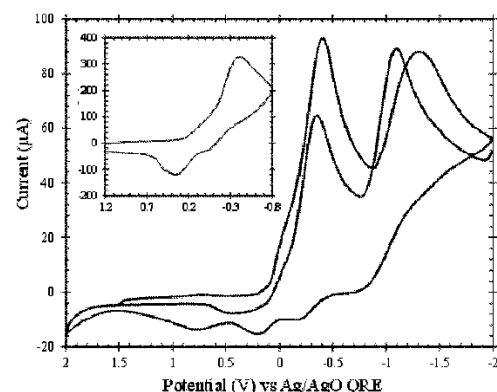


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、

該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、かつ該溶媒系の水が約25重量%未満であり；

該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；

少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み；

該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し；かつ

該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似している、方法。

【請求項 2】

電気化学的酸化および/または還元が、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

電気化学的酸化および/または還元が、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われない、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

電気化学的に酸化および/または還元する工程がランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない、請求項1～3のいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】

電気化学的に酸化および/または還元する工程がランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる、請求項1～3のいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】

電気化学的に酸化および/または還元する工程が少なくとも2つの異なるランタニドの混合物に対して行われる、請求項1～4のいずれか一項記載の方法。

【請求項 7】

前記ランタニドが、酸化状態にかかわらず、Ln、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、またはLuである、請求項1～6のいずれか一項記載の方法。

【請求項 8】

前記ランタニドが、酸化状態にかかわらず、Pr、Sm、Gd、Dy、またはYbである、請求項1～7のいずれか一項記載の方法。

【請求項 9】

前記溶媒が少なくとも5の誘電率を有する、請求項1～8のいずれか一項記載の方法。

【請求項 10】

前記溶媒がアセトニトリルである、請求項1～9のいずれか一項記載の方法。

【請求項 11】

前記配位子がフルオロスルホネートアニオンである、請求項1～10のいずれか一項記載の方法。

【請求項 12】

前記配位子がトリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)である、請求項1～11のいずれか一項記載の方法。

【請求項 13】

前記膜が少なくとも1つのポリマーを含む、請求項1～12のいずれか一項記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記膜が少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含む、請求項1～13のいずれか一項記載の方法。

【請求項15】

前記膜が少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含む、請求項1～14のいずれか一項記載の方法。

【請求項16】

前記膜が少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含み、かつ前記配位子がフルオロスルホネートアニオンである、請求項1～15のいずれか一項記載の方法。

【請求項17】

前記膜が磁性改質されていない、請求項1～16のいずれか一項記載の方法。

10

【請求項18】

前記作用電極が磁性改質されている、請求項1～16のいずれか一項記載の方法。

【請求項19】

前記膜が磁性改質されている、請求項1～16および18のいずれか一項記載の方法。

【請求項20】

前記膜が磁性粒子の使用により磁性改質されている、請求項1～16および18～19のいずれか一項記載の方法。

【請求項21】

少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、

20

該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、かつ該溶媒系の水が約25重量%未満であり；

該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；

該少なくとも1つの作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み；

該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し；

30

該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似しており；

電気化学的酸化および/または還元が、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる、方法。

【請求項22】

電気化学的に酸化および/または還元する工程がランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない、請求項21記載の方法。

【請求項23】

電気化学的に酸化および/または還元する工程がランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる、請求項21記載の方法。

【請求項24】

40

電気化学的に酸化および/または還元する工程が少なくとも2つの異なるランタニドの混合物に対して行われる、請求項21～23のいずれか一項記載の方法。

【請求項25】

前記作用電極が磁性改質されている、請求項21～24のいずれか一項記載の方法。

【請求項26】

前記膜が磁性改質されている、請求項21～25のいずれか一項記載の方法。

【請求項27】

前記配位子がフルオロスルホネートアニオンである、請求項21～26のいずれか一項記載の方法。

【請求項28】

50

前記配位子がトリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)である、請求項21～27のいずれか一項記載の方法。

【請求項29】

前記膜が少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含む、請求項21～28のいずれか一項記載の方法。

【請求項30】

前記膜が少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含み、かつ前記配位子がフルオロスルホネートアニオンである、請求項21～29のいずれか一項記載の方法。

【請求項31】

少なくとも1つのカソード、および少なくとも1つのアノード、および該カソードと該アノードとの間の少なくとも1つの電解質を含み、動作中に該カソードにおいて酸素還元反応(ORR)を使用するように改質されている電気化学デバイスであって、

該カソードが磁性改質されているか、あるいは、該電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物、またはその両方を含み、該ORR反応が、該カソード改質により、または少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物を含む該電解質により亢進される、電気化学デバイス。

【請求項32】

前記カソードが磁性改質されているが、前記電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含まない、請求項31記載の電気化学デバイス。

【請求項33】

前記カソードが磁性改質されていないが、前記電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む、請求項31記載の電気化学デバイス。

【請求項34】

前記カソードが磁性改質されており、かつ前記電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む、請求項31記載の電気化学デバイス。

【請求項35】

前記カソードが磁性改質されており、かつ前記電解質が少なくとも1つのランタニド化合物または両方を含む、請求項31および34のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項36】

前記カソードが磁性改質されていないが、前記電解質が少なくとも1つのランタニド化合物を含む、請求項31および33のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項37】

前記カソードが、磁性材料を含むイオン伝導膜またはイオン透過膜の使用により磁性改質されている、請求項31～32および34～35のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項38】

前記カソードが、磁性粒子を含む膜の使用により磁性改質されている、請求項31～32、34～35、および37のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項39】

前記カソードが、磁性粒子およびフルオロスルホン酸ポリマーを含む膜の使用により磁性改質されている、請求項31～32、34～35、および37～38のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項40】

前記少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物がトリフルオロメタンスルホネートを含む、請求項31～39のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項41】

電池または燃料電池である、請求項31～40のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【請求項42】

金属空気電池である、請求項31～41のいずれか一項記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

関連出願

本出願は、2014年5月12日に出願の米国仮出願第61/992,112号の優先権を主張するものであり、これはその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

連邦政府の資金援助に関する記載

本発明は、米国国立科学財団が授与した助成金0809745および1309366に基づく政府支援により行った。政府は本発明において一定の権利を有する。

【背景技術】

【0003】

背景

電気化学反応は、分離、検知、同定、元素金属の形成、エネルギーの発生および貯蔵、触媒作用などを例えば含む多くの異なる種類の商業的プロセスのための強力な手段である。しかし、一般に、希土類元素であるランタニドおよびアクチニドの電気化学反応は、ランタニドおよびアクチニドの独特の特性を考慮すれば、比較的困難な課題である。電気化学的には、ランタニド分析はそれらの標準電位により制約される(NHEに対して-1.99~-3.90Vの範囲; Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, Wiley: 2007; Vol. 27 (非特許文献1))。これらの電位は、一般的な液体電気化学溶媒(例えば水性および有機)の電位窓の範囲内にある。例えば、白金における水溶液において、電位窓(1M酸中)は溶媒電気分解によりNHEに対して+1.3~-0.7Vに限定される(Bard, A.J.; Faulkner, L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals, and Applications, 2nd Ed.; John Wiley, 2001 (非特許文献2))。以前、研究者は、ランタニド化合物を考察するために、水銀滴下電極または化学修飾炭素ペースト電極に依存していた(Schumacher et al., Rev. Anal. Chem., 2013, 32(2), 159-171 (非特許文献3))。さらに、多くの場合では、電気化学反応は、溶融塩およびイオン性液体といった比較的扱いにくく高価な溶媒系において行われる(Binnemans, Chem. Rev., 2007, 107(6), 2592-2614 (非特許文献4); Yamagata et al., J. Electrochem. Soc., 153(1), E5-E9 (2006) (非特許文献5))。また、ランタニドおよびアクチニドの大部分の特性(例えば質量、イオン半径、酸化状態、および標準電位)が全体としてほとんど変動しないことから、アクチニドおよび特にランタニドの分離は、数多くの連続抽出に依存する場合、困難である。

【0004】

その結果、現行のランタニドおよびアクチニドの検出方法および分離方法は冗長であり、高価であり、時間がかかる。これらの困難にもかかわらず、ランタニドおよびアクチニドは商業的に重要で決定的な材料であり、したがって、商業的要求により、希土類の電気化学反応および分離の新たなアプローチの開発が促進される。例えば、ランタニド同位体は²³⁵Uの分裂中に生成され、²³⁵Uの大部分は崩壊して、ランタニド元素を含む安定な非放射性の混合物になる。

【0005】

明らかに、分離、検出、および同定、ならびに、例えば電池および燃料電池において決定的である酸素還元反応(ORR)のような技術的に重要な反応を例えば含む、ランタニドおよびアクチニド用の電気化学的方法の改善が、商業的に求められている。

【0006】

単純非プロトン性電気化学溶媒中でのランタニドおよびアクチニド用の電気化学的方法論を開発するいくつかの試みがなされたが、結果は否定的または限定的なものであった。

【0007】

Parrish et al., Tetrahedron Letters, 42 (2001), 7767-7770 (非特許文献6)では、SmまたはYbトリフレート化合物が未改質電極においてアセトニトリル中で還元されることが報告された実験が記載されている。しかし、これらの実験を再現した際に、ランタニドトリフレートとして同定された波動が、窒素スパージ時に消失したことがわかった。報告された結果を再現することはできなかつたし、電極を改質することに関する記載はない。

【0008】

水性溶媒に関して、Yuan et al., Anal. Letters, 39, 373-385 (2006) (非特許文献7)では、検出感度の向上のために多層カーボンナノチューブでさらに改質されたNafion改質電極による水中での微分パルスストリッピングボルタンメトリーの使用によるユーロピウム(III)の検出が教示されている。Toyoshima et al., Radiochem. Acta, 96, 323-326 (2008) (非特許文献8)では、水中でのフロー電解セルが記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】 Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, Wiley: 2007; Vol. 10
27【非特許文献2】 Bard, A.J.; Faulkner, L.R., Electrochemical Methods, Fundamental
s, and Applications, 2nd Ed.; John Wiley, 2001

【非特許文献3】 Schumacher et al., Rev. Anal. Chem., 2013, 32(2), 159-171

【非特許文献4】 Binnemans, Chem. Rev., 2007, 107(6), 2592-2614

【非特許文献5】 Yamagata et al., J. Electrochem. Soc., 153(1), E5-E9 (2006)

【非特許文献6】 Parrish et al., Tetrahedron Letters, 42 (2001), 7767-7770

【非特許文献7】 Yuan et al., Anal. Letters, 39, 373-385 (2006)

【発明の概要】

【0010】

概要

本明細書に記載の態様は、電気化学反応の方法、ならびにこれらの方法の使用を可能にする関連の組成物、システム、デバイス、および装置を含む。

【0011】

一局面は、少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、該溶媒系の水が約25重量%未満であり；該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み；該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し；該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似している、方法を提供する。

【0012】

別の局面は、少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、該溶媒系の水が約25重量%未満であり；該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのフルオロスルホネート膜を含み；該フルオロスルホネート膜とは異なる少なくとも1つのフルオロスルホネート配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進する、方法を提供する。

【0013】

一態様では、電気化学的酸化および/または還元は、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる。別の態様では、電気化学的酸化および/または還元は、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われない。

【0014】

一態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程は少なくとも2つの異なるランタニドの混合物に対して行われる。

【0015】

一態様では、ランタニドは、酸化状態にかかわらず、Ln、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、またはLuである。別の態様では、ランタニドは、酸化状態にかかわらず、Pr、Sm、Gd、Dy、またはYbである。

10

【0016】

一態様では、溶媒は少なくとも5の誘電率を有する。別の態様では、溶媒はアセトニトリルである。

【0017】

一態様では、配位子はフルオロスルホネートアニオンである。別の態様では、配位子はトリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)である。

【0018】

一態様では、膜は少なくとも1つのポリマーを含む。別の態様では、膜は少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含む。別の態様では、膜は少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含む。別の態様では、膜は少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含み、配位子はフルオロスルホネートアニオンである。

20

【0019】

一態様では、膜は磁性改質されていない。別の態様では、作用電極は磁性改質されている。別の態様では、膜は磁性改質されている。別の態様では、膜は磁性粒子の使用により磁性改質されている。

【0020】

別の局面は、少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、該溶媒系の水が約25重量%未満であり;該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み;少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み;該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し;該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似しており;電気化学的酸化および/または還元が、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる、方法を提供する。

30

【0021】

一態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程は少なくとも2つの異なるランタニドの混合物に対して行われる。

40

【0022】

一態様では、作用電極は磁性改質されている。

【0023】

一態様では、膜は磁性改質されている。

【0024】

一態様では、配位子はフルオロスルホネートアニオンである。別の態様では、配位子は

50

トリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)である。

【0025】

一態様では、膜は少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含む。一態様では、膜は少なくとも1つのフルオロスルホネートポリマーを含み、配位子はフルオロスルホネートアニオンである。

【0026】

別の局面は、少なくとも1つのカソード、および少なくとも1つのアノード、および該カソードと該アノードとの間の少なくとも1つの電解質を含み、動作中に該カソードにおいて酸素還元反応(ORR)を使用するように改質されており、かつ、該カソードが磁性改質されているか、あるいは、該電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物、またはその両方を含み、該ORR反応が、該カソード改質により、または少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物を含む該電解質により亢進される、電気化学デバイスを提供する。

【0027】

一態様では、カソードは磁性改質されているが、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含まない。別の態様では、カソードは磁性改質されていないが、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む。別の態様では、カソードは磁性改質されており、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む。別の態様では、カソードは磁性改質されており、電解質は少なくとも1つのランタニド化合物またはその両方を含む。別の態様では、カソードは磁性改質されていないが、電解質は少なくとも1つのランタニド化合物を含む。別の態様では、カソードは、磁性材料を含むイオン伝導膜またはイオン透過膜の使用により磁性改質されている。別の態様では、カソードは、磁性粒子を含む膜の使用により磁性改質されている。別の態様では、カソードは、磁性粒子およびフルオロスルホン酸ポリマーを含む膜の使用により磁性改質されている。別の態様では、少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物はトリフルオロメタンスルホネートを含む。

【0028】

一態様では、デバイスは電池または燃料電池である。一態様では、デバイスは金属空気電池である。

【0029】

他の態様は、本明細書に記載および特許請求される方法を実行するかまたは該方法において使用される、デバイスおよび装置を含む。

【0030】

少なくともいくつかの態様の少なくとも1つの利点は、ランタニドおよび/またはアクチニドに対する容易な電気化学的プロセスを可能にすることを含む。

【0031】

少なくともいくつかの態様の少なくとも1つのさらなる利点は、一般的な液体有機溶媒中にて周囲温度で「ベンチトップ」上で電気化学反応を行う能力(有効なランタニドおよびアクチニドの電気分解に必要な最小含水量を維持することが困難な溶融塩またはイオン性液体などの比較的扱いにくく高価な系とは対照的)を含む。

【0032】

少なくともいくつかの態様の少なくとも1つのさらなる利点は、ランタニドおよびアクチニドを分離する能力の改善である。これは例えばピーク電位の分離の増加により生じる。いくつかの場合では、成分を同時に同定および分離することもできる。

【0033】

少なくともいくつかの態様の少なくとも1つのさらなる利点は、金属空気電池および低温燃料電池などの、酸素還元反応(ORR)に基づくかまたはORRにより制約されるデバイスにおける、ORRの改善である。

【0034】

少なくともいくつかの態様の少なくとも1つのさらなる利点は、酸素発生システムおよ

10

20

30

40

50

び酸素富化システムに対する利点である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

図1～図10は非限定的で例示的な態様および例を示す。

【0036】

【図1】 イッテルビウムトリフレート中のNAFION改質白金電極の第1および第2の掃引の20 mV/sサイクリックボルタモグラム。挿入図は第1の還元波の200mV/sサイクリックボルタモグラムである。

【図2】 イッテルビウムトリフレート中のNAFION改質白金電極の第1および第2の掃引の20 mV/sサイクリックボルタモグラムによる、ランタニドサイクリックボルタモグラムがどのようにして分析されるかの図示。

10

【図3】 1.00mM銅トリフレート溶液および1.00mMイッテルビウムトリフレート溶液中のNAFION改質白金電極の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。いずれにおいても電解質は0.10M TBABF₄とする。

【図4】 NAFION改質白金電極におけるO₂(g)で飽和した0.10M TBABF₄のみの溶液(短破線)およびN₂(g)でスパージされた該溶液(実線)の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。挿入図は、O₂(g)で飽和した1.00mMイッテルビウムトリフレート溶液および0.10M TBABF₄溶液の200mV/sサイクリックボルタモグラムである。

【図5】 プラセオジムトリフレート、ガドリニウムトリフレート、ジスプロシウムトリフレート、サマリウムトリフレート、およびイッテルビウムトリフレート中のNAFION改質白金電極の電位窓全体の第1の掃引の20mV/sサイクリックボルタモグラム。いずれにおいても電解質はアセトニトリル中TBABF₄とする。ボルタモグラムはわかりやすくするために垂直オフセットにおいてプロットされ、したがって100 μA電流スケールが左側に示される。

20

【図6】 プラセオジムトリフレート、ガドリニウムトリフレート、ジスプロシウムトリフレート、サマリウムトリフレート、およびイッテルビウムトリフレート中のNAFION改質白金電極のピークAのみの200mV/sサイクリックボルタモグラム。いずれにおいても電解質はアセトニトリル中TBABF₄とする。ボルタモグラムはわかりやすくするために垂直オフセットにおいてプロットされ、したがって400 μA電流スケールが左側に示される。

【図7】 プラセオジムトリフレート、ガドリニウムトリフレート、ジスプロシウムトリフレート、サマリウムトリフレート、およびイッテルビウムトリフレート中のNAFION膜(実線)およびNAFION + SiMag-C1複合材(破線)改質白金電極の電位窓全体の第1の掃引の20mV/sサイクリックボルタモグラム。いずれにおいても電解質はアセトニトリル中TBABF₄とする。ボルタモグラムはわかりやすくするために垂直オフセットにおいてプロットされ、したがって100 μA電流スケールが左側に示される。

30

【図8】 NAFIONのみの膜で改質された白金電極における0.10M TBABF₄の窒素スパージ溶液(N N₂、実線)、ならびにNAFION膜で改質された白金電極におけるアセトニトリル中0.10M TBABF₄の酸素飽和溶液(N O₂、長破線)および磁化NAFION + SiMag-C1複合材で改質された白金電極における該溶液(C1 O₂、短破線)の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。

【図9】 NAFION + SiMag-C1の複合材で改質された白金電極におけるアセトニトリル中0.10M TBABF₄の酸素飽和溶液(C1、短破線)、NAFION + SiMag-C3の複合材で改質された白金電極における該溶液(C3、長破線)、およびNAFION + SiMag-C8の複合材で改質された白金電極における該溶液(C8、実線)の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。

40

【図10】 a) NAFION膜で改質された白金電極におけるアセトニトリル中1.00mMイッテルビウムトリフレート + 0.10M TBABF₄の酸素飽和溶液(N YbOTf + O₂、長破線)およびアセトニトリル中0.10M TBABF₄の酸素飽和溶液(N O₂、実線)の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。b) NAFION膜で改質された電極における1.00mMイッテルビウムトリフレート + 0.10M TBABF₄の酸素飽和溶液(N YbOTf + O₂、長破線)および磁化NAFION + SiMag-C1複合材で改質された電極における該溶液(C1 YbOTf + O₂、短破線)の200mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイ。

50

【発明を実施するための形態】

【0037】

詳細な説明

序論

以下のPhD論文が、特に第4章、第5章、および第6章を重点的に、参照によりその全体が本明細書に組み入れられる：Krysti L. Knoche, (C)2015, "Density Gradient Films, Lanthanide Electrochemistry, and Magnetic Field Effects on Hydrogen Evolution, Oxygen Reduction, and Lanthanide Electrochemistry"。参照によるこの組み込みは、作業実施例、図面、文献引用、材料および方法、ならびに結果および考察を含む。

【0038】

本発明の一局面は、少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、該溶媒系の水が約25重量%未満であり；該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み；該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し；該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似している、方法である。

【0039】

理論により拘束されるものではないが、おそらく、電気化学的酸化または還元の見掛け電位は、フルオロスルホネート(例えばトリフレート)との錯体化により、溶媒(例えばアセトニトリル)の電圧窓にシフトされると考えられる。さらに、フルオロスルホネート膜は化合物をさらに可溶化することができる。様々な態様および局面を以下でさらに説明する。

【0040】

電気化学的に酸化および/または還元する

電気化学的酸化および/または還元は、当技術分野において周知であり、サイクリックボルタンメトリー法によってかつ電気化学機器を用いて評価することができる。

【0041】

一態様では、電気化学的酸化および/または還元は、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる(作業実施例のパートIIを参照)。別の態様では、電気化学的酸化および/または還元は、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われない(作業実施例のパートIを参照)。

【0042】

ランタニドおよび/またはアクチニド

本発明においては、ランタニドおよび/またはアクチニドは電気化学的酸化および/または還元に供される。本発明において使用される、ランタニド(またはランタニド化合物もしくは錯体)あるいはアクチニド(またはアクチニド化合物もしくは錯体)は、酸化状態にかかわらず、広くランタニドまたはアクチニド金属の様々な化合物、形態、元素、金属、合金、インゴット、混合物、錯体、および塩を含む。例えば、 $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ はランタニドまたはランタニド化合物である。ランタニドおよびアクチニドの説明については、例えばCotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text, 4th Ed., Chapters 23-24を参照。ランタニドおよび/またはアクチニドは、それと結合した1個または複数の配位子またはアニオンを有する錯体または化合物として存在しうる。アニオンは1個または複数の負電荷を有しうる。配位子は酸素または窒素などの1個、2個、またはそれ以上の配位原子を有しうる。キレート化アニオンおよび配位子を使用することができる。カチオンも配位子上に存在しうる。

【0043】

使用可能なランタニド金属はLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuである。一態様では、ランタニド金属の群はLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuより選択される。一態様では、ランタニド金属の群はYb、Sm、Dy、Gd、およびPrより選択される。異なるランタニド化合物およびランタニド金属の混合物を使用することができる。一態様では、ランタニドはセリウムではなく、かつ/またはユーロピウムでもない。

【0044】

アクチニド金属はAc、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、およびLrである。異なるアクチニドの混合物を使用することができる。ランタニドおよびアクチニド化合物の混合物を使用することができる。

10

【0045】

本発明の方法に供される金属化合物中の金属の酸化状態は特に限定されないが、例えば3+、2+、4+、1+、または0でありうる。

【0046】

したがって、好ましい一態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない。

【0047】

別の好ましい態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる。目的は例えば分離目的でありうる。

20

【0048】

別の好ましい態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程は少なくとも2つの異なるランタニドの混合物に対して行われる。やはり、目的は例えば分離目的でありうる。

【0049】

より好ましい態様では、ランタニドは、酸化状態にかかわらず、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、またはLuでありうる。あるいは、ランタニドは、酸化状態にかかわらず、Pr、Sm、Gd、Dy、またはYbでありうる。

【0050】

いくつかの態様では、イットリウムおよび/またはスカンジウムも酸化および/または還元工程において存在しうる。必要に応じて他の要素、金属、および化合物も存在しうる。例えば、ランタニドおよび/またはアクチニド以外に多くの成分を有する粗材料を電気化学反応に供することができる。

30

【0051】

イオン伝導膜またはイオン透過膜を含む電極

作製および使用が相対的に容易な電極を本発明において使用することができる。対照的に、水銀電極などの扱いにくい電極を回避することができる。電極は、イオン伝導性材料またはイオン透過性材料を含む表面膜または表面コーティングを有する電子伝導性基板を含みうる。膜および/または材料は、少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含む少なくとも1つのポリマーを含みうる。例えば、ポリマーは負電荷を有するアニオン性ポリマーまたは正電荷を有するカチオン性ポリマーを含む多価電解質でありうる。ポリマーの非架橋形態または架橋形態を使用することができる。

40

【0052】

電極基板は特に限定されないが、例えば白金、ガラス状炭素、金、またはホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)でありうる。電子伝導性であるそのような電極は、電気化学分野において周知である。

【0053】

一態様では、膜は少なくとも1つのポリマーを含み、該ポリマーは例えばイオン伝導性ポリマーであることができ、イオン伝導性ポリマーは例えばフルオロスルホネートポリマーであることができる。例としては、ポリエーテルであるポリマー；第四級アミン官能基

50

を含むアミンを有するポリマー；フッ素化、過フッ素化、および非フッ素化スルホネートであるポリマー；フッ素化、過フッ素化、および非フッ素化カーボネートであるポリマー；共役ポリマー；ならびにポリマーの混合物が挙げられる。

【0054】

フルオロスルホネートポリマーなどの少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含む少なくとも1つのポリマー膜を基板上に配設することができる。フルオロスルホン酸ポリマーなどのアニオン性ポリマーでは、プロトンまたはカチオンはアニオンと結合しうるし、カチオンはいろいろでありうる。

【0055】

膜厚は特に限定されないが、例えば500nm～50ミクロン、または1ミクロン～10ミクロンでありうる。必要に応じてポリマーを支持することができる。フルオロスルホネートポリマーは当技術分野において公知である。NAFION(登録商標)は、スルホン化テトラフルオロエチレン系フルオロカーボンのポリマー形態であり、ポリマー材料の表面コーティング中で使用することができる。同様のフルオロスルホネートポリマーを使用することができる。スルホネート基の密度、ならびに分子量および当量を必要に応じて改変することができる。膜形成に関して当技術分野において公知の方法を使用することができる。

【0056】

一態様では、膜は、例えばカーボンブラックまたは様々なナノワイヤもしくはナノチューブ構造などの少なくとも1つの伝導性フィラーをさらに含む。別の態様では、膜は、ナノチューブまたはナノワイヤである少なくとも1つの伝導性フィラーをさらに含む。別の態様では、膜は伝導性フィラーを含まない。粒子を膜に加えることができる。膜の膨潤を制御することができる。

【0057】

一態様では、膜は磁性改質されていない。

【0058】

別の態様では、作用電極は、場合によっては膜を改変することで、以下に記載のように磁性改質されている。例えば、膜中での磁性粒子の使用による磁性改質を含む磁性改質に膜を供することができる。

【0059】

別の態様では、外部磁界を電極に適用することができる。

【0060】

配位子

イオン伝導性またはイオン透過性の材料または膜とは異なる少なくとも1つの配位子が、ランタニド、アクチニド、電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在する。配位子はランタニド、アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進する。配位子は例えば溶解性を亢進することができる。一態様では、配位子の供給源に関して、配位子はランタニドおよび/またはアクチニドの一部である。別の態様では、配位子の供給源に関して、配位子は電解質の一部である。別の態様では、配位子の供給源に関して、配位子はランタニドおよび/またはアクチニドの一部であり、電解質の一部でもある。ランタニドおよび/またはアクチニドが溶媒系および電解質と混合される時点で、交換反応が起こりうることから、配位子の供給源がどこであったかを言うことが不可能になることがある。

【0061】

配位子は特に限定されないが、アニオン、中性部分、さらにはカチオンまたはカチオンを含む部分でありうる。配位子はイオンまたは分子でありうる。配位子のアニオンまたは中性形が好ましい。アニオンが特に好ましい。さらには、配位子は、カチオンおよびアニオンの両方を有する双性イオン形であってもよい。配位子は、キレート化配位子または複数の電荷を有する配位子を含む、ランタニドおよび/またはアクチニドと錯体化または結合することが知られる配位子でありうる。

【0062】

配位子の例としてはクラウンエーテル、スルホネートもしくはカーボネートアニオン、EDTA、または、シクロオクタテトラエン、シクロペンタジエン、もしくはペンタメチルシクロペンタジエンなどの共役分子が挙げられる。

【0063】

一態様では、配位子はフルオロスルホネートアニオンである。別の態様では、配位子はキレート化アニオン性配位子である。キレート化配位子の例としては例えばチモールフタレインコンプレクソン、2-テノイルトリフルオロアセトン(TTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、およびジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)が挙げられる。フルオロスルホネートアニオンは当技術分野において公知である。例えば、芳香環をスルホネートで官能化することができ、フッ素化することもできる。一例はフッ素化ベンゼンスルホネート化合物、またはトリフルオロメタンスルホネート、すなわち「トリフレート」である。銅トリフレートの錯体化、溶解性、および配位子交換試験に関しては例えばSuzuki, Noble, and Koval, *Inorganic Chemistry*, 1997, 36, 136-140を参照。

10

【0064】

一態様では、フルオロスルホネートアニオンはランタニド化合物の一部である。好ましい態様では、フルオロスルホネートアニオンはトリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)である。

【0065】

化学的に類似していること

20

一般に、配位子が、アニオンであろうとなかろうと、イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似していることが望ましい。化学的類似性は構造的および/または機能的類似性でありうる。配位子および膜中の構造は、例えば、同様のランタニドおよび/またはアクチニドとの相互作用を示すことがある。この化学的類似性の一例として、配位子はフルオロスルホネートアニオン(例えばトリフレート)であり、イオン透過性またはイオン伝導性ポリマーはフルオロスルホネートポリマー(例えばNAFION)である。他の例としては、ポリエーテルおよびクラウンエーテル; またはスルホネートポリマーおよびスルホネートアニオン; またはカーボネートポリマーおよびカーボネートアニオン; または共役ポリマーおよび共役アニオンもしくは配位子などの状況が挙げられる。配位子がEDTAである場合、ポリマーはアセテートおよび/または第三級アミン官能基を含みうる。

30

【0066】

溶媒および溶媒系

有機および/または非水性の溶媒および溶媒系は当技術分野において一般に公知である。例えばK. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2ND Ed., 2009を参照。特に3~25頁を参照。

【0067】

溶媒系は、誘電率少なくとも約3、または少なくとも約5、または少なくとも約8、または少なくとも約10、または少なくとも約20、または少なくとも約30を有する少なくとも1つの溶媒に基づきうる。

【0068】

数多くの有機溶媒をこの教示の範囲内で使用することができる。例えば、40℃での誘電率はアセトニトリルで36.64、塩化メチレンで9.08、DMSOで47、炭酸プロピレンで65、ジメチルホルムアミド(DMF)で36.7、炭酸エチレンで89.8である。対照的に、例えば、いくつかの炭化水素溶媒の誘電率はベンゼンで2.28、ヘプタンで1.92、ヘキサンで1.89、トルエンで2.38である。

40

【0069】

一般的な溶媒の誘電率は例えばCRC (87th Ed.)もしくはVogel's *Practical Organic Chemistry* (5th Ed.); またはK. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2ND Ed., 2009に示されている。

【0070】

50

多くの場合、溶媒系の少なくとも約80重量%、または少なくとも95重量%、または少なくとも98重量%である一次溶媒が存在する。溶媒の混合物を使用することができる。

【0071】

一般に、水は排除されることおよび加えられないことが好ましいが、状況的に望ましい場合、また、水除去の経済的コストを考慮する場合、微量の水が存在してもよい。例えば、溶媒系の水は約25重量%未満、または約15重量%未満、または約5重量%未満、約1重量%未満でありうる。

【0072】

好ましい一態様では、溶媒は少なくとも20の誘電率を有する。別の好ましい態様では、溶媒はアセトニトリルである。

10

【0073】

好ましい一態様では、フルオロスルホネートアニオンはトリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)であり、溶媒はアセトニトリルである。

【0074】

アセトニトリルは水よりも大きな電圧窓(Ag|酸化Ag準参照電極(QRE)に対して約±1800mV)を示す。水をいっそう厳格に排除すると、4Vを超える電圧窓が実現可能になる。アセトニトリルが水と同様の誘電率、粘度、および密度を有することから、アセトニトリルは電気化学溶媒としての優れた特性を有する。

【0075】

本明細書に記載の溶媒系を使用すると、イオン性液体および溶融塩を電気化学的酸化および/または還元工程において回避することができる。

20

【0076】

電気化学的条件

サイクリックボルタンメトリー(CV)を含む、当技術分野において公知の電気化学的方法を使用することができる。例えばBard, Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals, and Applications*, 2nd Ed., 2001を参照。

【0077】

雰囲気は、窒素などの不活性ガスであってもよく、酸素で飽和していてもよく、大気酸素との平衡を含むそれらの間の任意の酸素濃度であってもよい。

【0078】

温度は例えば15℃～40℃、もしくは約25℃でありうるか、または液体電解質の凝固点と沸点との間でいろいろでありうる。

30

【0079】

当技術分野において公知のように、参照電極および対電極を使用することができる。準参照電極を使用することができる。

【0080】

当技術分野において公知のように、電解質はいろいろでありうる。電解質は例えば第四級アンモニウム塩でありうる。電解質のアニオンはトリフレート CF_3SO_3^- などのフルオロスルホネートでありうる。

【0081】

当技術分野において公知のように、ランタニドおよび/またはアクチニド化合物の濃度はいろいろでありうる。

40

【0082】

当技術分野において公知のように、電気化学的方法の走査速度はいろいろでありうる。

【0083】

当技術分野において公知のように、ランタニドもしくはアクチニドまたはそれらの混合物を含む犠牲アノードを使用することができる。

【0084】

一態様では、イオン伝導性またはイオン透過性ポリマー膜は、セパレータとしての2つの電極の間に配設された自立膜でありうる。

50

【0085】

当技術分野において公知のように、他の一般的な電気化学的条件はいろいろでありうる。

【0086】

磁石および磁性材料の使用

先に記したように、上記の電気化学的方法に関する特に重要かつ好ましい方法は、磁石および/または磁性材料の使用を含む。例えば、一局面は、少なくとも1つの作用電極において、溶媒系中で、酸化状態にかかわらず、少なくとも1つのランタニド、少なくとも1つのアクチニド、またはそれらの組み合わせを電気化学的に酸化および/または還元する工程を含み、該溶媒系が、少なくとも3の誘電率を有する1つまたは複数の有機溶媒を含み、該溶媒系の水が約25重量%未満であり；該溶媒系が少なくとも1つの電解質をさらに含み；少なくとも1つの該作用電極が少なくとも1つの電子伝導性電極基板、および該基板上に配設された少なくとも1つのイオン伝導膜またはイオン透過膜を含み；該イオン伝導膜またはイオン透過膜とは異なる少なくとも1つの配位子が該ランタニド、該アクチニド、該電解質、またはそれらの組み合わせの一部として存在し、該配位子が該ランタニド、該アクチニド、またはそれらの組み合わせの酸化および/または還元を促進し；該配位子が該イオン伝導膜またはイオン透過膜中の構造と化学的に類似しており；電気化学的酸化および/または還元が、反応を好都合に亢進する磁界の影響下で行われる、方法である。

【0087】

上記の態様を、磁界を使用する態様において使用することもできる。例えば、磁界の使用を伴う一態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドに対して行われるがアクチニドに対しては行われない。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程はランタニドおよびアクチニドの混合物に対して行われる。別の態様では、電気化学的に酸化および/または還元する工程は少なくとも2つの異なるランタニドまたは少なくとも2つの異なるアクチニドの混合物に対して行われる。磁界を共に使用可能なランタニド金属はLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuである。一態様では、ランタニド金属の群はLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuより選択される。一態様では、ランタニドは、酸化状態にかかわらず、Pr、Sm、Gd、Dy、またはYbである。いくつかの態様では、溶媒は誘電率少なくとも5または少なくとも8を有する。一態様では、配位子はフルオロスルホネートアニオンであり、別の態様では、フルオロスルホネートアニオンはランタニド化合物の一部である。

【0088】

磁界、磁性材料、および磁性粒子の使用は、様々な電気化学用途に関する文献に記載されている。例えばLeddyらの米国特許出願公開第2002/0004106号；第2003/0232223号；第2004/0026253号；第2004/0137283号；第2004/0234767号；第2005/0084741号；第2005/0213187号；第2005/0214169号；第2006/0130557号；第2007/0009771号；第2007/0056849号；第2008/0295573号；第2010/0092779号；第2010/0173068号；第2010/0291415号；第2011/0214997号；第2012/0088148号；第2013/0308248号；および第2014/0378016号を参照。特に、Leddyの米国特許出願公開第2002/0012821号は、分離装置および分離方法を含むランタニドおよびアクチニドに関する。'821公開では、ランタニドまたはアクチニドはひとまとめに分離されるが互いに分離されることはなく、分離は質量移行に基づき、電子移動効果には基づかない。特定の用途では、所望の効果を実現するために、より大きく強力な磁界を使用することができる。

【0089】

磁界は様々な態様の使用により適用することができる。一態様では、作用電極は磁性改質されている。一態様では、電子伝導性基板上に配設された膜は磁性改質されている。一態様では、ランタニドおよび/またはアクチニドは磁界に供される。

【0090】

一態様では、膜は磁性粒子の使用により磁性改質されている。粒子は例えばナノ粒子または微粒子でありうる。平均径は例えば10nm～50ミクロン、または100nm～100ミクロン、

10

20

30

40

50

または500nm～25ミクロンでありうる。膜中の磁性粒子の量は例えば約1重量%～約20重量%、または約2重量%～約10重量%でありうる。この量を特定の用途に合わせて改変することができる。例えば多くのLeddy特許文献に記載のように、磁性粒子は当技術分野において一般に公知である。上記のように、膜は例えばフルオロスルホネートポリマーを含みうる。フルオロスルホネート膜をフルオロスルホネート配位子との組み合わせで使用することができ、これにより配位子は、膜中に見られる構造と同様の化学構造を有する。

【0091】

粒子の様々な構造が存在しうる。例えばコアシェル構造が存在しうる。コアが様々な形態の鉄などの磁性成分でありうる一方で、シェルは不活性表面または機能性表面を示しうる。表面は例えばシラン処理されうる。当業者は磁性材料を選択することができる。

10

【0092】

用途

本明細書に記載の態様は、方法であれデバイスであれ、多くの用途において使用することができる。ランタニドおよび/またはアクチニドの既存の用途を、本明細書に記載される本発明の方法およびデバイスの使用により改変することができる。例えば、ランタニドは、核医薬、造影剤、使用済み核燃料の再利用、原子力発電産業、ORR、酸素または空気が酸化剤であるエネルギー技術、例えば燃料電池(例えば水素電池、アルコール電池、間接改質型電池、およびバイオ燃料電池)ならびに電池(例えば亜鉛空気、リチウム空気、アルミニウム空気、ベリリウム空気、カルシウム空気、鉄空気、マグネシウム空気、カリウム空気、ナトリウム空気、およびチタン空気)を含む多くの用途において使用される。

20

【0093】

ランタニドは、核廃棄物が減衰するに従って発生する重元素である。ランタニドは非放射性であり、レーザー、医療用画像化、および強力磁石における用途のために核廃棄物から再利用することができる。ランタニドは石油精製触媒として、また触媒コンバータ中で一般に使用されている。ランタニドは、貴金属触媒と同様に、触媒コンバータから再利用することができる。また、ランタニドはバストネス石、モナズ石、およびロバライトなどの鉱石に由来しうる。

【0094】

特に、本明細書に記載の方法は、分離および/または同定を含む、ランタニドおよび/またはアクチニドが関与する様々な用途に使用することができる。ランタニドは他のランタニドおよびアクチニドから分離することが困難でありうるし、アクチニドは他のランタニドおよびアクチニドから分離することが困難でありうる。

30

【0095】

他の用途としては、例えば、医療目的または他の目的での O_2 発生/富化; Lnの洗浄除去としてのまたは富化のための使用済み(核燃料もしくは核廃棄物)または(医療用同位体廃棄物)の精製; 例えばめっきによる磁石、純元素、膜、合金としてのランタニド材料の開発; 調節された磁気特性を示す積層希土類元素(REE)磁石の開発; ならびに、電気化学エネルギーシステムにおける、構造が電気化学堆積またはランタニドのインターカレーションもしくは酸化もしくは還元もしくは抽出に由来しうる、電池、燃料電池、超コンデンサなどの触媒ならびに構造材料および電極材料としての使用が挙げられる。

40

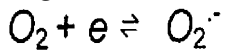
【0096】

酸素還元反応に基づくデバイスおよび方法

別の局面では、酸素還元反応(ORR)は、燃料電池および電池などの電気化学技術の多くの方法およびデバイスにおける律速段階である。例えば、非水性非プロトン性溶媒では、常磁性スーパーオキシドラジカル $O_2^{\cdot-}$ を生成する O_2 の準可逆1電子還元が観察される[例えばSaveant, J.-M. Chemical Reviews 2008, 108, 2348-2378; Markovic, N. M. et al., Electrocatalysis at Well-Defined Surfaces: Kinetics of Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation/Evolution on Pt(hkl) Electrodes. In Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications; Wieckowski, A., Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1999; およびSong, C.; Zhang, J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reac

50

tion. In PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers; Zhang, J., Ed.; Springer London: London, 2008を参照]。



【0097】

しかし、一般に、ORR反応の限界により、多くの潜在的に有用な電気化学技術の商業化が妨げられている。

【0098】

より具体的には、多くの一般的な電気化学エネルギーシステムはORRを空気供給カソード反応として利用している。多くの低温プロトン交換膜(PEM)燃料電池(例えば水素、直接改質および間接改質を伴うアルコール燃料、ギ酸、アンモニア)は、代替酸化剤を保有することでシステム重量を増加させることがないように、空気から入手可能な酸素を利用している。他の例としては一次亜鉛空気(補聴器)およびアルミニウム空気電池、ならびに二次リチウム空気電池が挙げられる。金属空気電池では、多くの場合、安定性が非水性電解質の使用により亢進される。酸素が雰囲気中の至る所で入手可能であり、また、ORRの熱力学ポテンシャルが高いことから、ORRはエネルギーシステムにとって魅力的である。しかし、ORRの速度は遅く、(低温)酸素供給電気化学エネルギーシステムの放電時にエネルギーがORR速度効果となって失われる。ORR速度効果の改善により、多くの電気化学エネルギーシステムの効率、エネルギー、および電力密度が改善される。

【0099】

ORRの改善に対するこれらの要求に対処する上で、一態様は、少なくとも1つのカソード、および少なくとも1つのアノード、および該カソードと該アノードとの間の少なくとも1つの電解質を含み、動作中に該カソードにおいて酸素還元反応(ORR)を使用するように改変されており、かつ、該カソードが磁性改質されているか、あるいは、該電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物、またはその両方を含み、該ORR反応が、該カソード改質またはランタニドおよび/もしくはアクチニドの使用により亢進される、電気化学デバイスを提供する。

【0100】

一態様では、カソードは磁性改質されているが、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含まない。別の態様では、カソードは磁性改質されていないが、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む。さらに別の態様では、カソードは磁性改質されており、電解質は少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物を含む。さらに別の態様では、カソードは磁性改質されており、電解質は少なくとも1つのランタニド化合物またはその両方を含む。さらに別の態様では、カソードは磁性改質されていないが、電解質は少なくとも1つのランタニド化合物を含む。

【0101】

一態様では、カソードは、磁性材料を含む膜の使用により磁性改質されている。一態様では、カソードは、磁性粒子を含む膜の使用により磁性改質されている。一態様では、カソードは、磁性粒子およびフルオロスルホン酸ポリマーを含む膜の使用により磁性改質されている。これらの態様のさらなる例が本明細書に記載されている。

【0102】

一態様では、少なくとも1つのランタニドおよび/またはアクチニド化合物はトリフルオロメタンスルホネートを含む。

【0103】

燃料電池、電池、および金属空気電池を含む電気化学デバイス用のカソード、アノード、および電解質は公知である。好ましい態様では、電解質は非水性電解質である。好ましい態様では、溶媒アセトニトリルが使用される。電解質は、例えばテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムなどのアンモニウム塩を含みうる。

【0104】

10

20

30

40

50

当技術分野において公知のように、種々のデバイスがORRを利用している。これらのデバイスとしては、様々な種類の燃料電池、ならびに一次電池および二次電池を含む様々な種類の電池が挙げられ、一態様は、電池または燃料電池であるデバイスを含む。別の態様では、デバイスは金属空気電池である。

【0105】

別の態様は、電気化学デバイスの使用方法であって、少なくとも1つのカソード、および少なくとも1つのアノード、および該カソードと該アノードとの間の少なくとも1つの電解質を含み、動作中に該カソードにおいてORRを使用するように改変されており、かつ、該カソードが磁性改質されるように改変されているか、あるいは、該電解質が少なくとも1つのランタニドおよび/もしくはアクチニド化合物、またはその両方を含むように改変されており、該ORR反応が該カソードおよび/または電解質の改変により亢進される、デバイスから電流を発生させる段階を含む、方法を提供する。

10

【実施例】

【0106】

実施例および作業実施例

さらなる態様を以下の非限定的な実施例および作業実施例に示す。

【0107】

実施例パート1

磁化膜なしのランタニド電気化学反応

方法および材料

20

白金電極をNAFION(登録商標)膜により改質した。ランタニドトリフルオロメタンスルホネート化合物をアセトニトリル系中で電気化学的に評価した。膜および溶液の調製、系の設定、ならびに電気化学分析を以下に記載する。

【0108】

電極および溶液の調製

白金電極(Pine Instruments、 $A = 0.452\text{cm}^2$)を1.0、0.3、および0.05mアルミナで順次研磨し、硝酸中ですすぎ、次に18MΩ水ですすぎ、風乾させた後、膜を改質した。電極表面上にNAFION溶液(NAFIONの脂肪族アルコールおよび水中5% w/v懸濁液、1100当量、Aldrich)5.0 μLを流延した後、流延溶媒を空气中で24時間蒸発させることで、NAFION膜を作製した。平らな電極表面が上向きでテーブルに平行になるように、電極をスタンド中に保持した。テフロン中空円筒を電極の周りに配置することで、該電極を埃から保護しながらも、空気がなお流れるようにした。流延量5.0 μL、アセトニトリル中のNAFIONの密度、および電極面積に基づいて、膜は、アセトニトリル溶液中に浸漬された際に厚さが約7ミクロンであると計算された。

30

【0109】

酸化還元プローブはすべて無水ランタニド(III)トリフルオロメタンスルホネート化合物(純度99.9+%, Sigma)とし、これをLnOTfと総称した(すなわち、「LnOTf」中のLnは、トリフレート有する特定の1つのランタン化合物というよりはむしろ、トリフレート有する15種のありうるランタニド化合物のいずれかに関する一般的な記述を意味する)。LnOTfおよび電解質テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBABF₄、Sigma)のアセトニトリル(Fisher、4Aモレキュラーシーブで乾燥)溶液をすべての電気化学測定に使用した。トリフルオロメタンスルホネート(すなわち「トリフレート」)は、フルオロカーボン部分に連結されたスルホネート基を有するNAFION側鎖に酷似した配位子である。3個のトリフレート配位子が1個のランタニド原子を3⁺酸化状態でキレート化する。大部分の実験では、溶液は1.00mM LnOTfおよび0.10M TBABF₄とした。他の濃度に注目した場合、電解質対酸化還元プローブの比は100:1にとどまる。ランタニド三価カチオンをイッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、ジスプロシウム(Dy)、プラセオジウム(Pr)、およびガドリニウム(Gd)のトリフレート塩として調査した。銅(II)トリフレートも調査した。

40

【0110】

バックグラウンド/ブランク測定を、アセトニトリル中で0.10M TBABF₄のみにより行っ

50

た。酸素で飽和したブランク溶液も同様に分析した。アセトニトリル中の飽和 $O_2(g)$ の濃度は、空気中でのアセトニトリル中 $O_2(g)$ 濃度の値、ならびに空気中で平衡化した溶液および $O_2(g)$ で飽和した溶液の電流の実験測定値に基づいて、8mMであると計算された。この飽和 $O_2(g)$ 濃度は報告値と一致している。

【0111】

電気化学測定

3電極設定をすべての電気化学測定に使用した。記載がある場合を除いて、すべての測定をLnOTfおよびTBABF₄のアセトニトリル溶液で行った。膜を、電位を印加する前にアセトニトリル電解質中で5時間平衡化し、各走査の間に30分間再平衡化した。酸化還元プローブをNAFIONと平衡化するために要した時間は、水中よりもアセトニトリル中の方が短かった。このことは、NAFION改質電極がプローブ溶液中に置かれた後から再現可能な最大電流が得られるまでの間隔において取得された測定値により確認される。記載のように、酸素に関する測定を除いては、走査間に窒素を溶液中にバブリングし、走査中に窒素ブランケットを維持した。三つ口フラスコをさらなる入口を取り付けることで改造した。各電極を1つのジョイントに挿入した。ガスラインを第4のジョイントを通じて送り込んだ。すべての開口部にパラフィルムを巻いて窒素スパージ下で不活性雰囲気を維持した。各ランタニドトリフレートについて各走査速度で三つ組測定を完了した。作用電極は白金ディスク(Pine Instruments、 $A = 0.452\text{cm}^2$)とし、対電極は白金メッシュとし、参照電極は、新たに研磨されたAg線を濃 HNO_3 に10分間浸漬することで作製されたAg/AgO準参照電極(QRE)とした。フェロセン(NHEに対して+0.64V)を内部基準として使用した。

【0112】

サイクリックボルタンメトリーを、ランダム化された順序の走査速度20、50、75、150、および200mV/sで行った(CH Instruments 760Bポテンシオスタット)。電位をAg/AgO QREに対して+1.5V~-2.0V~+2.0Vで掃引した後、正掃引を直ちに+2.0V~-2.0Vで繰り返した。別のサイクリックボルタンメトリー実験では、電位掃引を+1.5V~-0.8V~+1.5Vに限定することで、Ln(III)OTfの第1の還元のみを調査した。

【0113】

濃度試験を行った。0.490mM YbOTfの溶液を調製し、NAFION膜改質電極を上記のように平衡化および分析した。次に、新たな濃度が1.89mMになるように、YbOTfの塊を溶液に加えた。膜を5時間再平衡化し、同じ測定を行った。これを3.31mMおよび5.00mM YbOTfの濃度についても同様に繰り返した。サイクリックボルタンメトリーピーク電流は酸化還元プローブの濃度によく比例して変化し、ボルタンメトリーの方法論は大部分が不変であり、これと一致して、任意の外来の混入物(例えば水)に関連する著しい副反応が生じなかった。

【0114】

水効果を評価する実験において、モルシーブ乾燥アセトニトリル中の初期量100mLの1.0mM YbOTfおよび0.10M TBABF₄を上記のように分析した。次に、水1.00mLを加えて溶液中の水の濃度を1.27w/w%とし、溶液を $N_2(g)$ で30分間再平衡化し、測定を繰り返した。水1.00mLをさらに加えて水を合計2.00mLとし、または系中の水を2.54w/w%とし、溶液を再平衡化し、測定を繰り返した。これらの段階を再度繰り返して、水を同様に合計5.00mLおよび10.00mLとした(水6.35および12.7w/w%)。水濃度1.27%で開始して水を電解質に順次加えたところ、含水量が水15%まで増加するに従って、水の還元波および酸化波は電流増加して比較的極端でない電位にシフトされることが観察および発見された。

【0115】

NAFION膜で改質された電極を1.00mM YbOTf中で5時間平衡化した後、アセトニトリル中の $N_2(g)$ スパージ0.10M TBABF₄電解質のブランク溶液に該電極を移動することで、NAFION膜の役割を調査するためのさらなる実験を行った。200mV/sサイクリックボルタンメトリーのボルタモグラムを直ちに取得した。走査を連続して5回繰り返すことで、最小電流閾値に到達したか否かを確認した後、-0.4Vで10分間電気分解した。実験は、YbOTfが緊密に保持されていないことを示唆した。

10

20

30

40

50

【0116】

X線光電子分光法

約0.5X1.0cmの白金箔(Sigma)電極を濃HNO₃に1時間浸漬した後、18MΩ水ですすぎ、風乾させた。NAFION膜1.0μLを端部厚さ約2ミクロンになるように流延し、膜を空气中で24時間乾燥させた。箔電極を1.00mM YbOTfおよび0.10M TBABF₄のアセトニトリル溶液中で平衡化した。次に、電極を溶液から取り除いたか、または電極を-0.4Vで10分間電気分解してYb(III)OTfを還元した後、溶液から取り除いた。次に電極をアセトニトリルですすぎ、XPS分析までに減圧デシケーター中で保管した。XPS分析は、電極をAg|AgOに対して-0.4Vに10分間分極した際にYb(III)がYb(II)に還元されたことを確認した。

【0117】

10

図1～図6に関連する実験をここで考察する。図1は、イッテルビウムトリフレート中で平衡化されたNAFION改質白金電極の第1および第2の掃引の20mV/sサイクリックボルタモグラムである。ボルタモグラムは(a) 負電位への第1および第2の掃引に対する2つの有効な還元プロセス、ならびに(b) 電位を正電位へ走査した際の比較的有効ではない酸化プロセスを示す。挿入図は、第1の還元波のみの200mV/sサイクリックボルタモグラムである。ここでは、負電位掃引が両方の強力な還元波を含む場合よりも大きな酸化電流が見られた。挿入図は第1の還元波の200mV/sサイクリックボルタモグラムである。第1の掃引時には2つの主な還元ピークが存在した。それらは図2に示すようにAおよびBと呼ばれる。図2は、ピークAのピーク電流(第1の掃引では i_{pA1} 、第2の掃引では i_{pA2} と呼ばれる)がどのようにしてベースライン電流から測定されるか、ならびに、Bピーク電流(i_{pB1} および i_{pB2})がどのようにしてピークAの外挿された質量移行減衰から測定されたかを示す。別途記載がない限り、ピークAおよびピークBは最初の還元掃引時に同定された。 i_{pA} が生じる電位を E_A と呼び、 i_{pB} が生じる電位を E_B と呼ぶ。ピークAとピークBとの間の電位差を ΔE_{AB} と呼び、式1に示すように計算する。

20

$$\Delta E_{AB} = |E_B - E_A| \quad (1)$$

【0118】

分析は還元波および第1の掃引に重点を置く。酸化波の解像が不十分であるため半波電位の確定が困難になったことから、 ΔE_{AB} を特徴として使用した。 $E_{p/2}$ は、 E_f と E_r との間の半値として計算される見掛け電位 E^0 の粗推定値である。 $E_{p/2}$ 値は、図1の挿入図と同様に第1の酸化還元反応のみを走査するサイクリックボルタモグラムからピークAについて計算され、同様に、順ピークおよび逆ピークの電流比およびピーク分割も、ピークAのみを記録するボルタモグラムから引き出される。

30

【0119】

ピーク電流は反応効率または反応速度の尺度である。ピーク電位は、反応を促すために必要なエネルギーの指標である。ランタニドでは、標準還元電位はランタニド系列全体にわたって大部分が不変である。ここでは、ピーク電位は、特定の実験条件下での反応の見掛け電位に近似している。ランタニド元素での ΔE_{AB} の差は、見掛け電位のシフト、およびおそらくは還元プロセスの速度効率のシフトを示唆している。

【0120】

40

図3は、銅トリフレートおよびイッテルビウムトリフレートの20mV/sサイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。イッテルビウムを銅で置き換えた以外は、系の実験変動要素は同一とした。しかし、銅トリフレートのボルタンメトリーはイッテルビウムトリフレートのボルタンメトリーとは有意に異なる。電位をNHEに対して正規化することで、観察されたピークが異なる電位にあることを確実にした。また、観察された電流がランタニドの酸化還元挙動によるものであり、トリフレートの酸化還元挙動によるものではなかったことももう一度確認される。銅トリフレートが、電極表面からの銅金属の除去に関して強力なCu(0)剥離波を示すことが注目された。イッテルビウムトリフレートはイッテルビウム金属堆積の証拠を示さなかった。

【0121】

50

図4では、TBABF₄のみの溶液中のNAFION修飾白金電極において、トリフレートなしのO₂(g)飽和(約8mM)電解質がN₂(g)スパージ電解質と重ね合わせられた。図4は、イッテルビウムトリフレート系中で観察されたピークが酸素還元反応によるものではなかったことを示す。O₂(g)飽和イッテルビウムトリフレート溶液を挿入図に示す。2つのLnOTf還元ピークは、さらに負の電位において観察されたORRピークとは別個であった。

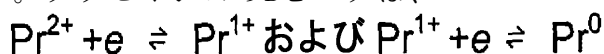
【0122】

電極をYbOTf中で平衡化した後、ブランク電解質溶液に移動させた場合、電流は直ちに低くなった。反復走査によって電流が電流閾値レベル未満に低下することはない。このことは、ある程度のYbOTfがNAFION膜中に十分に抽出されたままであり、サイクリックボルタンメトリーにより再利用されたことを示している。YbOTfのバルク溶液中になお存在する場合、該溶液からの酸化還元プローブは、より高い電流を維持するために、分析中に膜に対して容易に交換することができなければならない。

10

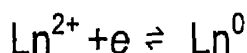
【0123】

さらなる実験では、SmOTf、DyOTf、GdOTf、およびPrOTfの20mV/sおよび200mV/sサイクリックボルタモグラムも得られた。すべてのランタニドのサイクリックボルタモグラムは同様であった。同じ電位軸でのすべてのランタニドボルタモグラムについては図5を参照。ΔE_{AB}値はランタニド毎にわずかに異なる。サマリウムは他よりも可逆的なようである。プラセオジムのBピークは、



20

でありうる2つの連続的還元反応の証拠を示し、ここで、Ln(0)OTfはおそらく、イオン交換ポリマー中の中性種として可溶化されたままである。図5の他のランタニドトリフレートでは、ピークBはおそらく協奏的2電子還元



に対応している。この機構はコンピュータシミュレーションにより裏づけられたものであるが、拘束的なものではなく、提示された機構は、記載および特許請求される発明を限定するものではない。

【0124】

図5では、すべてのランタニドのボルタモグラムが一緒に示される。すべてのランタニドの形態は同様であったが、ピーク電位の何らかの差が異なったランタニドで観察された。また、図6では、第1の酸化還元波(ピークAのみ走査)が、共通の形態をピーク電位の何らかのシフトと共に有することが示された。第1の還元波(ピークA)と同様の形態および電位がYb、Sm、およびEuの溶融塩およびイオン性液体中で観察された。著者らはピークAを3⁺/2⁺酸化還元対に割り当てているが、証拠は示していない。イオン性液体に関しては、大部分の論文はランタニドトリフレート化合物およびトリフレート関連アニオンも使用している。トリフレート化合物はイオン性液体に特に可溶性であるようであり、ここでアニオンはテトラフルオロボレート(BF₄)またはトリフルオロメタンスルホン誘導体(OTf⁻、TFSI⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド)である。Ohnoらは、Yb(OTf)₃をスルホン酸ナトリウム化合物に結合させ、1個のトリフレートがスルホン酸ナトリウム化合物で置き換えられることを確定する[Ohno, Y. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2008, 165, 1-4]。本明細書において特許請求される発明は理論により拘束されるものではないが、おそらく、NAFION中のスルホネートはこの系において同じことをするようである。Toyoshimaらは、炭素布上でNAFION膜を使用してランタニドを検出するためのフローセルを設計している[Toyoshima, A et al. Radiochimica Acta 2008, 96, 323-326]。

30

40

【0125】

パート1のさらなるデータを以下の表1(N膜)に示す。

【0126】

(表1) 0.1M TBABF₄を有するアセトニトリル中の5つのランタニドトリフレートに対す

50

るPt電極上の非磁性NAFION膜および磁性微粒子複合材におけるピーク電位およびピーク電流。NはNAFION膜を表し、C1はNAFION磁性粒子複合材を表す。

膜	Ln	E_A (V)	E_B (V)	ピーク順電流 ($\mu\text{A}/\text{mM}$)			
				i_{pA1}	i_{pB1}	i_{pA2}	i_{pB2}
N	Yb	$-0.38_2 \pm 0.01$	-1.11 ± 0.01	74.7 ± 1.5	78.0 ± 1.6	72.1 ± 1.3	76.5 ± 1.5
	Sm	$-0.38_2 \pm 0.02$	-1.10 ± 0.02	89.8 ± 1.8	87.5 ± 1.8	85.5 ± 2.0	80.8 ± 1.5
	Dy	$-0.33_2 \pm 0.01$	-1.06 ± 0.01	88.1 ± 1.7	94.0 ± 2.1	97.7 ± 3.0	97.4 ± 1.6
	Gd	$-0.41_0 \pm 0.05$	-1.12 ± 0.02	92.4 ± 2.0	106 ± 3	89.5 ± 1.6	94.2 ± 2.1
	Pr	$-0.36_1 \pm 0.01$	-1.42 ± 0.10	91.7 ± 2.3	130 ± 5	95.1 ± 2.1	98.6 ± 2.8
C1	Yb	$-0.30_4 \pm 0.01$	-1.10 ± 0.01	89.4 ± 3.0	100 ± 4	92.9 ± 2.0	96.2 ± 1.5
	Sm	$-0.31_7 \pm 0.01$	-1.07 ± 0.08	92.4 ± 1.1	116 ± 2	86.5 ± 0.8	115 ± 2
	Dy	$-0.24_6 \pm 0.01$	-1.01 ± 0.01	126 ± 3	132 ± 5	116 ± 2	125 ± 3
	Gd	$-0.30_4 \pm 0.001$	-1.05 ± 0.05	86.0 ± 1.5	128 ± 4	81.8 ± 1.2	92.6 ± 1.7
	Pr	$-0.33_2 \pm 0.03$	-1.12 ± 0.01	103 ± 2	119 ± 3	93.1 ± 1.8	114 ± 2

10

【0127】

表1についてのさらなるコメントを示す。

【0128】

各NAFION膜およびNAFION C1磁性微粒子複合材におけるアセトニトリル中の5つの各ランタニドトリフレートについて、波Aおよび波Bのピーク電位およびピーク電流を表1に要約する(反復測定3回)。NAFION膜およびNAFION C1複合材の両方において、ランタニドのピーク電位の変動が観察される(NAFION C1複合材のデータは以下のパートIIでさらに詳細に説明する)。

20

【0129】

NAFION膜(N)に関して、 E_A におけるピーク電位は

Dy > Pr $\geq$ Yb

、Sm > Prの順序であり、 E_B において、順序はDy > Yb、Sm、Gd > Prである。したがって、NAFION、トリフレート、およびアセトニトリルを使用する場合に、ランタニドの電位は変動する。還元プロセスの順序は波Aおよび波Bで異なる。還元に関するピーク電位の順序が波Aおよび波Bで異なることから、磁石が存在しない場合に種の何らかの分離を実現することができる。

30

【0130】

要約すると、パートIの作業実施例では、ランタニドを電気化学的に分析するための相対的に安価で容易に実行可能なベンチトップ法が開発された。水銀電極、イオン性液体、および溶融塩が回避される。NAFIONは、おそらくはスルホネート基によるトリフレート配位子の置き換えまたは平衡により、ランタニド化合物を可溶化する。アセトニトリルは、溶媒和効果を通じて、実現可能な電位窓を拡大し、ランタニドの見掛け電位をシフトする。トリフレートによる配位子の錯体化も見掛け電位をシフトする。ピーク電位について観察された予想外の差、および電極電位の制御によって、異なるランタニドの間の分離および区別のある程度の増加を実現することができる。この系において、ランタニドをトリフレートとの錯体化および電気化学分析という2つの段階で検出することができる。

40

【0131】

実施例パートII

磁気改質膜によるランタニド実験

方法および材料

白金電極をNAFION膜で、また、NAFION(登録商標)膜に懸濁した化学的に不活性な磁性粒子(微粒子)の磁化複合材で改質した。トリフルオロメタンスルホネート化合物をアセトニ

50

トリル系中で電気化学的に評価した。分析をサイクリックボルタンメトリーによって3電極設定で行った。膜の調製、磁化、ならびに電気化学分析を以下に記載する。プロトコルの多くは上記パートIに記載の通りとした。

【0132】

電極および溶液の調製

白金電極(Pine Instruments、 $A = 0.452\text{cm}^2$)を上記のように調製した。電極をNAFIONのみの膜で、またはNAFION中のメチル-シロキサンコーティングマグヘマイト微粒子(SiMag-C1、体積磁化率 $16.1 \pm 0.8 \mu\text{cgs}$)の複合材で修飾した。NAFIONのみの膜を上記のように調製した。

【0133】

SiMag-Cxと呼ばれる商業生産される磁性微粒子をChemicell, GmbHから購入した。SiMag-Cx粒子は、マグヘマイト(Fe_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)コアと、該粒子を化学的および電気化学的に不活性にするアルキル-シロキサンコーティングとからなる。コア粒子は直径1ミクロンとした。事実上、SiMag-Cx微粒子は非多孔質磁性シリカ粒子としての役割を果たす。異なる長さのアルキル鎖(炭素数 = $x = 1, 3$ 、または8)を有する3種のコーティングを使用した。メチル-シロキサンコーティングを有するSiMag-C1粒子、プロピル-シロキサンコーティングを有するSiMag-C3粒子、およびオクチル-シロキサンコーティングを有するSiMag-C8粒子である。マグヘマイトはフェリ磁性であり、複合材が形成されている間は永久磁界に保持される。磁化された時点で、直径1マイクロメートル超のコアは、印加磁界の非存在下で永久磁界を維持するために十分なサイズになる。

【0134】

NAFIONおよびSiMag-C1粒子の磁化複合材を調製するために、微量遠心分離管中で粒子の水性懸濁液とNAFION懸濁液とを体積比1:20で混合して、乾燥複合材膜中添加量6% w/wの粒子を得た。膜を流延する直前に、溶液を短時間ボルテックスして(5秒)、粒子およびNAFIONの均一な懸濁を確実にした。次に、NAFION + SiMag-C1溶液5 μL をNAFION膜と同様にして電極表面上に流延した。NdFeB環状磁石(外径 = 7.6cm、内径 = 3.8 cm、高さ1.3cm)を、電極が環の中心にあり、電極表面が磁石と同一の面にあるように、電極の周りに配置した。テフロン円筒を電極の周りに配置することで、該電極を埃から保護しながらも、空気がお流れるようにした。膜を24時間風乾させた。最初の1時間後に環状磁石を取り外した。目視検査したところ、NAFIONのみの膜およびNAFION + SiMag-C1膜は同じに見えた。

【0135】

酸化還元プローブは、単純NAFION膜、Yb、Sm、Dy、Pr、およびGdに使用したものと同じランタニドトリフルオロメタンスルホネート化合物とした。電解質はやはりアセトニトリル中テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBABF_4)とした。大部分の実験では、他の濃度が記載されない限り、溶液は1.00mM LnOTf および0.10M TBABF_4 とした。バックグラウンド/ブランク測定を、アセトニトリル中で0.10M TBABF_4 のみにより行った。

【0136】

電気化学測定を上記パート1に記載のように行った。

【0137】

可能な場合、同じ溶液をNAFION膜およびNAFION + SiMag-C1複合材膜に使用した。そうでなければ、電流を酸化還元プローブの濃縮により正規化した。NAFIONのみの膜で改質された電極のデータを「N」と呼び、NAFION + SiMag-C1複合材で改質された電極のデータを「C1」と呼ぶ。分析は、磁性微粒子の導入がどのようにしてサイクリックボルタンメトリー応答を変化させるかに重点を置いており、具体的には、波Aと波Bとの間のピーク電位の差、すなわち

$$\Delta\Delta E_{AB} \text{ (ここで } \Delta E_{AB} = |E_B - E_A| \text{ および } \Delta\Delta E_{AB} = \Delta E_{AB;C1} - E_{AB;N})$$

の変化、ならびにAおよびBにおけるピーク電流およびピーク電位の変化に重点を置いている。

【0138】

図7は、同じプロット上でのNAFION膜で改質された電極およびNAFION + SiMag-C1複合材で改質された電極におけるランタニドトリフレート₂の20mV/s走査のオーバーレイを示す。

【0139】

このデータから、波AおよびBのピーク電位を各NAFION膜および磁性複合材毎に綿密に分類した。しかし、NAFIONのピークの相対位置の間隔は複合材に比べて異なっていた。磁性改質およびNAFION膜の選択的使用によって、ランタニドを磁界シフト電位の印加により分離することができる。本考察では、見掛け電位に大まかに近似するピークAおよびBの電位を使用した。実験ピーク電位は、磁界により変化させることもできる実質的な速度効果を含みうる。速度効果は、ランタニド種を分離するための代替手段を提供する。速度効果に基づく分離は機構により異なるが、挙動の一般的な定性的傾向はネルンストモデルと同様であると予想された。さらに、これらの試験で使用される磁性微粒子は小さな磁界を維持する。より強力な磁界を維持することが可能な微粒子では、より大きな電位シフトが予想される。

【0140】

要約すると、磁石は、これらのいくつかのランタニド錯体のボルタンメトリー応答の差を高める。ピークAおよびピークB電流は異なるLnOTfにおいて異なって変化し、ピークAとピークBとの間の電位差も異なるLnOTfにおいて異なって変化する。このことは、磁石がランタニドの同定および分離を改善することができることを示している。ベンチトップ上での磁性材料、配位子結合ランタニド、および有機溶媒の使用によって、ランタニド種を同定および分離するための段階の数を少なくとも減少させることができる。一連の異なる配位子を電極電位の制御との組み合わせで使用することで、分離効率をさらに改善することができる。ネルンストモデルは、50~100mVと小さいピーク電位シフトが分離に有効であることを示唆している。一方のランタニドトリフレート₂を2+状態まで電気分解することができた一方、他方は3+にとどまった。次に、2+ランタニドを錯体化し、溶液から除去することで、3+を残すことができた。そのような電荷ベースの分離には多くの変種が存在する。ここで、マトリックスは、配位子結合および磁界により促される見掛け電位およびピーク電位のシフトに基づいて、ランタニド電気化学反応を実現し、様々なランタニド種の区別を強化する。より強力な磁界を維持することができる粒子は、さらに大きな電位シフトを作り出すことができ、この電位シフトを、より低いコストおよび複雑さでより有効な分離を行うために活用することができる。

【0141】

表1のデータをここでさらに説明する。C1磁性粒子(C1)に関して、 E_A におけるピーク電位は $Dy > Gd$ 、 Yb 、 $Sm > Pr$ の順序であり、 E_B において、順序は

$Dy > Gd \geq Sm \geq Yb \geq Pr$

である。したがって、NAFION、トリフレート、アセトニトリル、および磁石を使用する場合に、ランタニドの電位は変動する。還元プロセスの順序は波Aおよび波Bで異なる。さらに、還元プロセスの順序は磁石の有無で異なり、波Aおよび波Bで異なる。還元に関するピーク電位の順序が波Aおよび波Bで異なることから、磁石が存在する場合に種の何らかの分離を実現することができる。

【0142】

分離、例示的プロトコル、および電位シフトの有効性

最後に、表1に示すデータに基づいて、例示的な分離プロトコルを開発することができる。例は、すべて同じ濃度であり、いずれも E_A および E_B に近似する見掛け電位を有する、全5種のLn(III)として存在するランタニドトリフレート₂の混合物の分離に基づきうる。分離は少なくとも30mVの電位差(1例を除くすべての例で満たされる)に基づく。磁性微粒子なしでの、磁性改質ありでの、および磁性改質ありと磁性改質なしとの組み合わせでの各プロトコルの例を提示する。

【0143】

実施例A

アセトニトリル中TBABF₄の電解質中でのNAFION膜で改質された1つの作用電極(磁性改質なし)では、1つの作用電極における以下のプロトコルにより、Sm + Ybを除くすべてのランタニドの分離が可能になる。

溶液組成	分離	波	ΔE	プロトコル
Dy(III)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)				初期組成
Dy(II)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)	Dy(II)	A	30	1) →Dy(II), Dy(II) を除去
	Gd(III)	A	30	2) →Pr(II), Yb(II), Sm(II), Gd(III) を除去
Gd(III)+Pr(II)+Sm(II)+Yb(II)	Pr(II)	B	30	3)→Sm(1/0), Yb(1/0), Pr(II) を除去
Pr(II)+Sm(I/O)+Yb(I/O)				*Sm+Ybの混合物が残留
Sm(I/O)+Yb(I/O)				

10

【0144】

実施例B

アセトニトリル中TBABF₄の電解質中でのNAFION膜 + 磁性改質で改質された1つの作用電極では、1つの作用電極における以下のプロトコルにより、Sm + Gdを除くすべてのランタニドの分離が可能になる(段階2を除いてすべての分離は30mVで)。

溶液組成	分離	波	ΔE	プロトコル
Dy(III)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)				初期組成
Dy(III)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)	Dy(II)	A	60	1)→Dy(II), Dy(II) を除去
	Pr(III)	A	20	2) →Gd(II), Yb(II), Sm(II), Pr(III) を除去
Gd(II)+Pr(III)+Sm(II)+Yb(II)				
Gd(III)+Sm(III)+Yb(II)	Yb(II)	B	30	3)→Sm(III), Gd(III), Yb(II) を除去
Gd(III)+Sm(III)				* Sm+Gdの混合物が残留

20

【0145】

実施例C

アセトニトリル中TBABF₄の電解質中での2つの作用電極、すなわちNAFION膜(N)を有する1つの作用電極およびNAFION膜 + 磁性改質(M)を有する1つの作用電極では、一度に1つの電極を使用する2つの作用電極における以下のプロトコルにより、すべての分離が可能になる。

溶液組成	分離	波/電極	ΔE	プロトコル
Dy(III)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)				初期組成
Dy(III)+Gd(III)+Pr(III)+Sm(III)+Yb(III)	Dy(II)	A/M	60	1)→Dy(II), Dy(II) を除去
	Gd(III)	A/N	30	2) →Pr(II), Yb(II), Sm(II), Gd(III) を除去
Gd(III)+Pr(II)+Sm(II)+Yb(II)	Pr(II)	B/N	300	3)→Sm(1/0), Yb(1/0), Pr(II) を除去
Pr(II)+Sm(I/O)+Yb(I/O)	Sm(1/0)	B/M	30	a- →Yb(II), Sm(1/0) を除去
Sm(I/O)+Yb(II)				b- すべて分離、 Yb(II)のみ残留
Yb(II)	Yb(II)			

40

【0146】

磁性改質ありおよびなしでのNAFION膜の使用により、全5種のランタニドの分離が可能になる。

【0147】

これらの例は限定的または排他的であるようには意図されていない。それらは表1のデータに基づいて可能なプロトコルである。存在する金属、配位子に基づいて利用可能な濃

50

度および電位シフト、溶媒、ならびに磁性改質によっては、他のプロトコルがより有効であることがある。

【0148】

分離は、見掛け電位のシフトにより、または電子移動および化学的段階の速度限定により、あるいはその両方により可能になりうる。より強力な磁石により、異なる電位シフトが可能になり、それにより他の分離プロトコルが可能になる。

【0149】

より大きなシフトにより、分離がさらに可能になるであろう。熱力学ネルンストモデルを考慮されたい。等しい濃度では、見掛け電位の30mV差によって、1つの種が他の種に対して5対1の割合で富化される。100mV差では50対1、200mV差では2400対1である。速度制御下では他の富化も実現可能である。より大きなシフトは、例えばより強力な磁石、異なる配位子、異なる溶媒、またはそれらの何らかの組み合わせによって実現可能でありうる。

【0150】

また、EDTAは、Ln(III)種の錯体化によりランタニドを分離するために使用される配位子である。Biochemistry of the Lanthanides, C.H. Evans, 1990においては、ランタニド系列にわたる錯体生成定数はLa-EDTAの $pK_f = -15.5$ からLu-EDTAの $pK_f = -19.93$ まで変動する。これらは、15種のランタニドにわたってほとんど変動しない実質的な錯体生成定数である。ランタニドの混合物中では錯体生成定数が非常に大きくなることから、1つのランタニドと別のランタニドとの間の区別はほとんどつかない。1つの錯体化ランタニド対別の錯体化ランタニドの5対1の濃度比を実現することは、ランタニドおよびEDTAの濃度の影響を非常に受けやすく、数多くの抽出が必要になる。錯体生成定数が電荷に強力に依存することから、十分に選択された配位子によるカップリングボルタンメトリーにより効率的な分離を実現することができる。

【0151】

実施例パートIII

酸素還元反応実験

方法および材料

上記のように、白金電極をNAFION膜で、また、NAFION膜に懸濁した化学的に不活性な磁性微粒子の磁化複合材で改質した。ORRをアセトニトリル中TBABF₄のみの系、およびアセトニトリル中イッテルビウムトリフレートおよびTBABF₄の系において電気化学的に評価した。分析をサイクリックボルタンメトリーによって3電極設定で行った。記載がある場合を除いて、膜の調製、磁化、ならびに電気化学分析は上記の通りである。

【0152】

電極および溶液の調製

0.10Mテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBABF₄)電解質のみの溶液、ならびに1.00mMトリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム(YbOTf)および0.10M TBABF₄の溶液をアセトニトリル中で調製した(モレキュラーシーブで乾燥)。

【0153】

電気化学測定

ORRを調査した際に、溶液を酸素で飽和させた。走査の間にO₂(g)を溶液中にバブリングし、酸素ブランケットを各走査中に維持した。アセトニトリル中の飽和O₂(g)の濃度は、空気中でのアセトニトリル中O₂(g)濃度の値、ならびに空気中で平衡化した溶液およびO₂(g)で飽和した溶液の電流の実験測定値に基づいて、8mMであると計算された。この飽和O₂(g)濃度は文献値と一致した。各溶液について各走査速度で三つ組測定を完了した。

【0154】

サイクリックボルタンメトリーを行い、ここで電位を200mV/sでAg/AgO QREに対して+1.5V~-2.0V~+2.0Vで掃引した。白金ディスク(0.452cm²)を電極基板として使用した。

【0155】

E_{p/2}は、E_fとE_rとの間の半値として計算される見掛け電位E^{0'}の粗実験推定値である。i_{pf}およびi_{pr}のピーク高さ比は化学的可逆性の指標であり、ここで、i_{pf}/i_{pr} = 1では完全な

化学的可逆性が予想される。ピーク分割 ΔE_p は電子移動可逆性の指標であり、ここで $58\text{mV}/n$ が可逆的と規定される。 $58\text{mV}/n$ よりも大きい ΔE_p では、電子移動は準可逆的または不可逆的であり、化学的段階は排除される。改質がなければ可逆的ではない電極反応について改質が ΔE_p を減少させる場合、反応速度は増加し、系はさらに効率的(可逆的)になった。印加電位による電流増加(すなわち上昇)が急になるに従って、電子移動反応速度が速くなる。電流 i 対電位 V のサイクリックボルタンメトリープロットは、 $i = V/R$ であるオームの法則に関して見ることができる。 V に対する i の上昇のさらなる急峻化は、電気化学反応に対する抵抗の低下を意味する。

【0156】

図8は、NAFION膜で改質された電極および磁化NAFION + SiMag-C1複合材で改質された電極における 0.10M TBABF_4 の窒素スパージ溶液および 0.10M TBABF_4 の酸素飽和溶液の $200\text{mV}/\text{s}$ サイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。溶液を $\text{N}_2(\text{g})$ スパージした際に、ORRシグナルは存在しなかった。磁石が存在した場合、単純なNAFION膜に比べて順電流は19.4%増加し、ピーク分割は $436 \pm 35\text{mV}$ 減少し、 $E_{p/2}$ は $130 \pm 9\text{mV}$ 正方向にシフトされる。複合材では、半値順電流における電位 ($i_{pf}/2$ における E) が膜に比べて $90 \pm 20\text{mV}$ シフトされる。これは、ORRの速度タックス(過電位)の減少に対応している。

【0157】

図9は、3つの異なるSiMag-Cx粒子の複合材で改質された電極におけるサイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。挙動は、比較的高い磁化率での比較的速度、および図8のデータと一致していた。マグヘマイト粒子の磁化率と順ピーク電流との間には直線相関が存在する。粒子の磁化率とピーク分割との間にも対応する直線相関が存在する。

【0158】

図10aは、NAFION膜で改質された電極における 0.10M TBABF_4 の酸素飽和溶液ならびに 1.0mM イッテルビウムトリフレートおよび 0.10M TBABF_4 の酸素飽和溶液の $200\text{mV}/\text{s}$ サイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。YbOTfが存在した場合、順電流は $13 \pm 5\%$ 増加し、ピーク分割は $306 \pm 28\text{mV}$ 減少し、 $E_{p/2}$ は $240 \pm 20\text{mV}$ 負方向にシフトされる。複合材では、 $i_{pf}/2$ における電位が膜に比べて $-170 \pm 20\text{mV}$ シフトされる。YbOTfが存在した場合のボルタモグラムの上昇部分 (-1V 近傍) は、NAFION膜のみの場合よりも急峻であった。これは、ランタニドトリフレートの存在により反応抵抗が少なくなることと一致している。YbOTfは均一ディールス・アルダー反応の触媒として知られているが、電極反応であるORR用の触媒としては知られていない。

【0159】

図10bは、NAFION膜で改質された電極および磁化NAFION + SiMag-C1複合材で改質された電極における $1.0\text{mM YbOTf} + 0.10\text{M TBABF}_4$ の酸素飽和溶液の $200\text{mV}/\text{s}$ サイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。磁石が存在した場合、電流は $33 \pm 7\%$ 増加し、ピーク分割は 750 ± 70 減少し、 $E_{p/2}$ は $100 \pm 6\text{mV}$ 負方向にシフトされる。複合材では、 $i_{pf}/2$ における電位がNAFIONに比べて $40 \pm 20\text{mV}$ シフトされる。 $E_{p/2}$ が負方向にシフトされるとしても、 $i_{pf}/2$ における E の正方向のシフトはORRでの速度タックス(過電位)の減少を示す。YbOTfおよび磁性微粒子がNAFION膜中に存在する場合のボルタモグラムの上昇部分 (-1V 近傍) は、YbOTfしかNAFION膜中に存在しない場合よりも急峻であった。これは、ランタニドトリフレートおよび磁性微粒子の両方が存在する場合に反応抵抗が少なくなることと一致している。

【0160】

電子移動速度の上昇の証拠が観察される。磁石が電解質のみの $\text{O}_2(\text{g})$ 飽和溶液中に存在した際に、電流は約20%増加し、ピーク分割は 400mV 超減少し、過電位は約 100mV 減少した ($i_{pf}/2$ における $E_{p/2}$ および E は正方向にシフト)。このことは、磁界により触媒された際に反応がより効率的(可逆的)になったことを示している。イッテルビウムトリフレートが存在した際に、電流は正味33%の変化で増加し、ピーク分割は正味 750mV の変化で減少した。 $E_{p/2}$ は負方向に正味 100mV シフトされるが、 $i_{pf}/2$ における過電位 E は正味 40mV の変化で減少する。ORR速度の最大の上昇は、NAFION、ランタニドトリフレート、および磁性微粒子が存在した際に見られた。

【0161】

パートIIIのさらなるデータを以下の表2に示す。

【0162】

(表2) O₂ (約8mM)で飽和した0.1M TBABF₄を有するアセトニトリル中のYbトリフレートありおよびなしでのPt電極上の非磁性NAFION膜および3つの磁性微粒子複合材におけるORRの電位およびピーク電流。NはNAFION膜を表し、C1はNAFION磁性粒子複合材を表す。

膜	溶液	E _{pf} (V)	E _{pr} (V)	i _{pf} (mA)	i _{pr} (mA)	E _{p/2} (V)	ΔE _p (V)	E _{ipf/2} (V)
N	O ₂	-1.91±0.02	-0.10±0.02	1.70±0.02	-0.79±0.01	-1.01±0.01	1.81±0.04	-1.40±0.01
C1	O ₂	-1.57±0.05	-0.20±0.05	2.28±0.03	-0.89±0.02	-0.88±0.02	1.37±0.10	-1.31±0.01
C3	O ₂	-1.81±0.03	-0.11±0.04	1.86±0.01	-0.89±0.01	-0.90±0.03	1.50±0.07	-1.33±0.02
C8	O ₂	-1.69±0.02	-0.12±0.02	1.72±0.02	-0.76±0.02	-0.90±0.03	1.60±0.04	-1.35±0.02
N	YbOTf+O ₂	-2.00±0.01	-0.49±0.02	1.95±0.02	-0.60±0.01	-1.25±0.01	1.50±0.03	-1.57±0.01
C1	YbOTf+O ₂	-1.67±0.02	-0.61±0.03	2.28±0.02	-0.60±0.02	-1.14±0.03	1.06±0.05	-1.36±0.01

10

【0163】

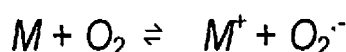
ORR実験の結果を表2に集計する。表2において、NはNAFION膜であり、C1、C3、およびC8は異なる磁性粒子であり、ここで磁気特性の強度はC1>C3>C8の順序である。溶液は酸素または酸素 + YbOTfを含む。

【0164】

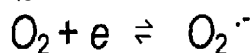
要約すると、ORRの効率は、YbOTfが存在しようと存在しまいと、少なくともE_{pf}、i_{pf}、E_{p/2}、およびΔE_pが示すように、磁気特性によって増加する。磁性修飾がない場合、i_{pf} およびΔE_pの強力な指標に基づけば、ORRは、YbOTfが存在しない場合よりも存在する場合の方が効率的である。最も強力な磁性材料C1では、E_{pf}、i_{pf}、およびΔE_pに基づけば、性能はYbOTfがある場合とない場合とで同様である。

20

【0165】



は



に類似していることから、これらの予備的結果は非水性金属空気電池に関して重要な示唆を与える。

30

【0166】

性能の改善は、電池に磁石を加えることで、あるいはYbOTf(もしくは他のランタニド) またはその両方に加えることでカソードが形成される場合に予想される。ここでは、非水性溶媒中でORRを触媒するための新規手段が報告される。

【0167】

比較例

第1の比較例では、上記で引用したParrish 2001 Tetrahedron Letters論文に基づいてサイクリックボルタンメトリーが試みられ、既に報告されたボルタンメトリーが酸素還元に関するものであり、ランタニドボルタンメトリーに関するものではないことがわかった。系は、1.0mMトリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム(III)(Yb(OTf)₃)および50mM臭化テトラブチルアンモニウム(TBABr)を含むアセトニトリル中のホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極(0.4cm²)を、銀の準参照電極、Ptメッシュ対電極、および窒素でスパージされた溶液と共に含んだ。Yb(OTf)₃ではサイクリックボルタンメトリー応答は観察されなかった。しかし、酸素でスパージされた際に、酸素に対するボルタンメトリー応答が見られた。したがって、イッテルビウムトリフレートは、作業実施例において対照的に見られたNAFIONの非存在下で、アセトニトリル中でボルタンメトリー応答を生じさせることはなかった。

40

【0168】

第2の比較例では、BDD電極(0.4cm²)において、窒素スパージされかつ周囲条件下にある

50

Ptメッシュ対電極およびSCE参照電極を伴う水中1.0mM硝酸セリウム(III)および0.10M NaClO₄を使用することで、実験を行った。不明確なボルタンメトリー応答は硝酸塩還元に起因した。作業実施例において対照的に見られたトリフレート₂の非存在下、NAFIONの非存在下、およびアセトニトリルの非存在下ではセリウム電気分解は観察されなかった。

【0169】

第3の比較例では、BDD電極(0.4cm²)において、窒素スパージされかつ酸素スパージされたPtメッシュ対電極およびSCE参照電極を伴う水中1.0mMイッテルビウム(III)トリフレートおよび0.10M NaClO₄を使用することで、実験を行った。イッテルビウムトリフレート₂の非存在下でのブランクも記録した。サイクリックボルタンメトリー応答は、イッテルビウムトリフレート₂が存在しようとしまいと同じであった。作業実施例において対照的に見られたアセトニトリルの非存在下およびNAFIONの非存在下ではイッテルビウムトリフレート₂ボルタンメトリーは観察されなかった。

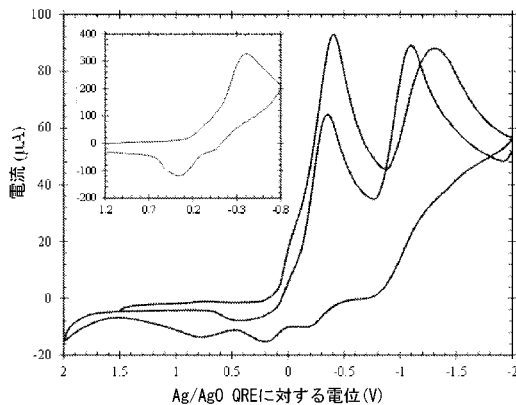
【0170】

第4の比較例では、BDD電極(0.4cm²)において、窒素スパージされかつ周囲条件下にあるPtメッシュ対電極およびSCE参照電極を伴うアセトニトリル中の3つの濃度0.5、1.0、および2.0mMの硝酸セリウム(III)ならびに0.10M TBABF₄を使用することで、実験を行った。Ag QREに対する0V近傍の不明確なボルタンメトリー応答は硝酸塩還元に起因した。作業実施例において対照的に見られたトリフレート₂の非存在下およびNAFIONの非存在下ではセリウム電気分解は観察されなかった。

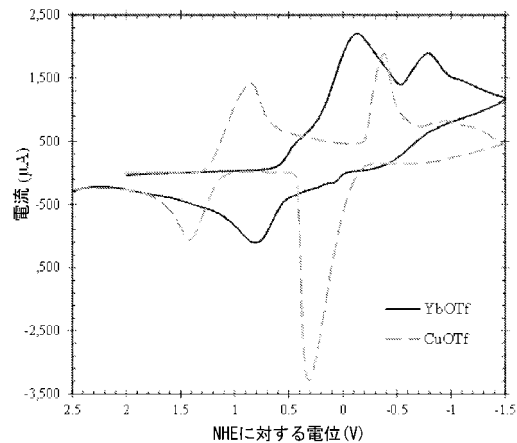
【0171】

第5の比較例では、Nafion改質電極において、0.1M TBABF₄を有するアセトニトリル中1mM硝酸セリウムをサイクリックボルタンメトリーにより調査した。ランタニドに特徴的なサイクリックボルタンメトリー波は観察されなかった。したがって、トリフレート₂ランタニドの非存在下では、作業実施例において発見されたこととは対照的に、ボルタンメトリーは観察されなかった。

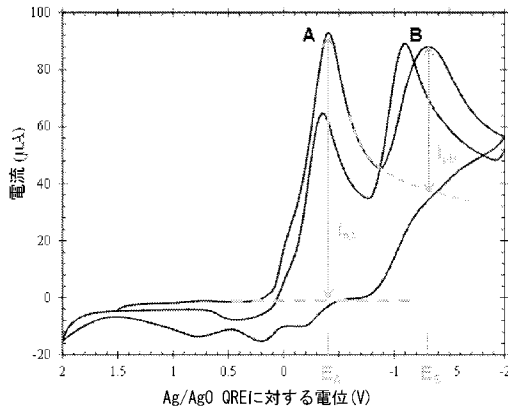
【図1】



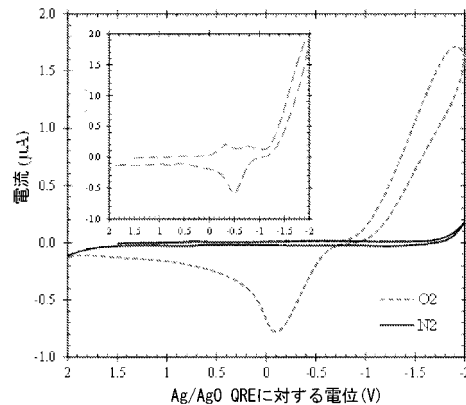
【図3】



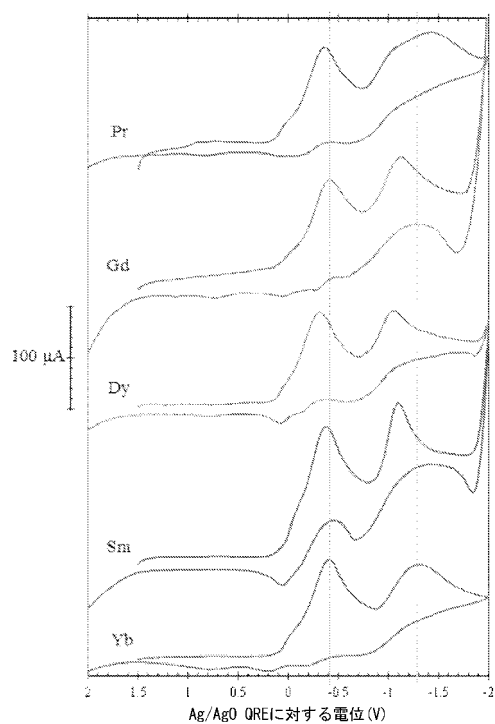
【図2】



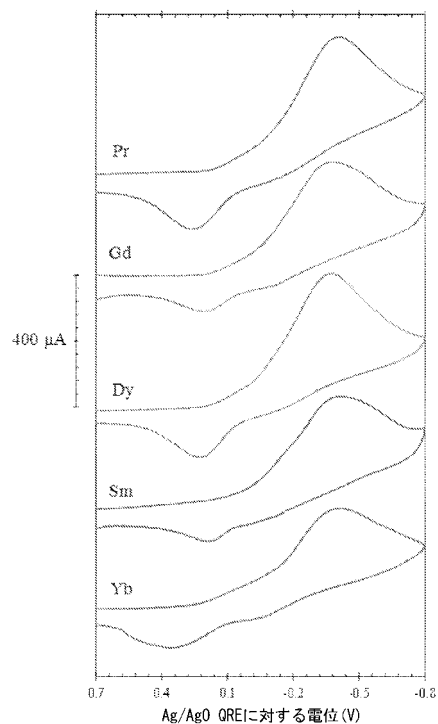
【図4】



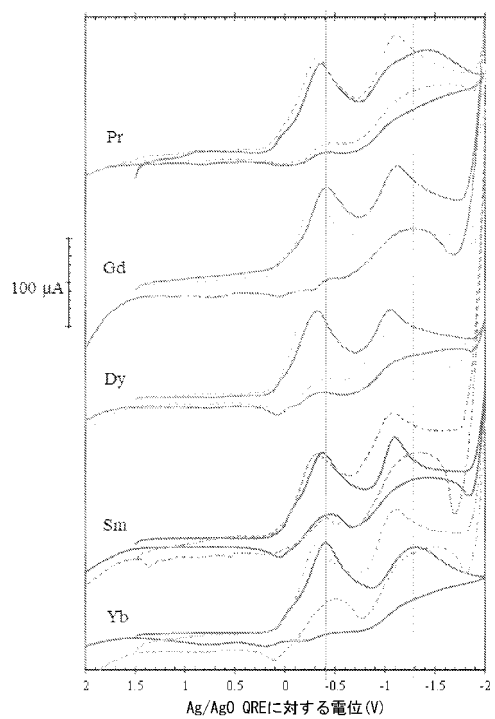
【図 5】



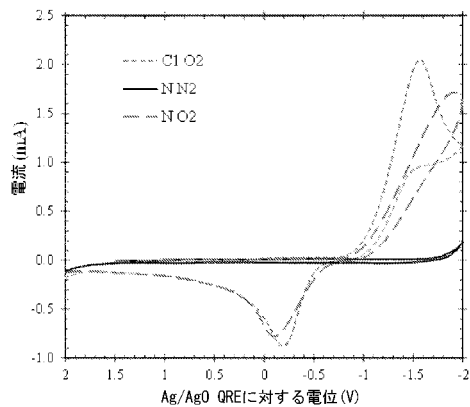
【図 6】



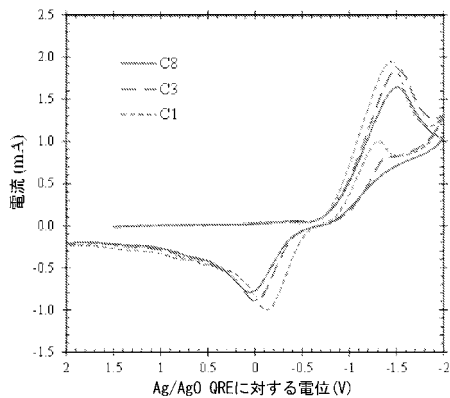
【図 7】



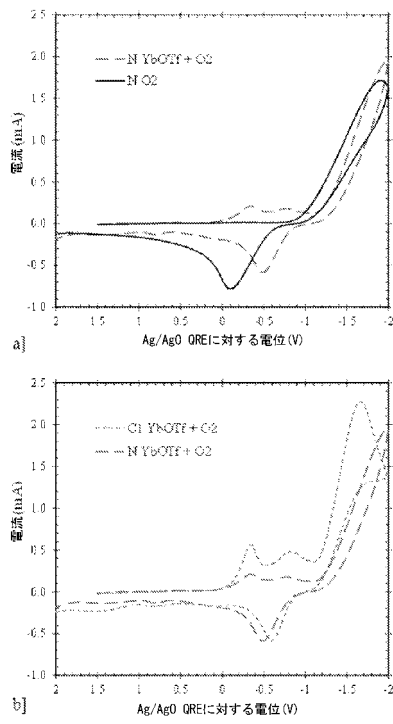
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/030286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B1/00 C25B9/08 H01M4/86 H01M12/00 ADD.		
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 H01M G01N		
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	PARRISH J D ET AL: "Electrochemical generation of low-valent lanthanides", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 42, no. 44, 29 October 2001 (2001-10-29), pages 7767-7770, XP004308000, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01692-6 cited in the application Chapter "General procedure" -----	1-30
A	US 5 609 745 A (ADNET JEAN M [FR] ET AL) 11 March 1997 (1997-03-11) claim 1 ----- -/--	1-30
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report
2 December 2015		14/12/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Hammerstein, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/030286

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 817 221 A (LEDDY JOHNA [US] ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) column 1, lines 19-35; claims 1-21 column 25, line 61 - column 26, line 37 -----	31, 32, 34-42
X	LEDDY J ET AL: "MAGNETICALLY MODIFIED FUEL CELLS", PROCEEDINGS OF THE ANNUAL POWER SOURCES CONFERENCE, XX, XX, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 144-147, XP008040199, pages 144,147 -----	31, 32, 34-42
X	US 2010/266907 A1 (YAZAMI RACHID [US]) 21 October 2010 (2010-10-21) claims 1,9 -----	31, 33-40, 42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/030286

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2015/030286

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-30

The first invention concerns a method comprising electrochemically oxidizing and/or reducing a lanthanide and/or an actinide in an organic solvent system at a working electrode comprising an ionically conducting or ion permeable film (separator); wherein at least one ligand is present as part of the lanthanide, the actinide, or the electrolyte, or a combination thereof, the ligand is structurally similar but distinct to a structure in the ionically conducting or ion permeable film and facilitates the electrochemical oxidation and/or reduction.

2. claims: 31-42

The second invention concerns an electrochemical device (a battery, a fuel cell) which comprises an oxygen reduction cathode, and anode and an electrolyte between the cathode and the anode, wherein the cathode is magnetically modified, or the electrolyte comprises at least one lanthanide and/or actinide compound, or both, wherein the ORR reaction is enhanced by the cathode modification or by the electrolyte comprising at least one lanthanide and/or actinide compound.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/030286

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5609745	A	11-03-1997	FR 2731717 A1	20-09-1996
			GB 2298952 A	18-09-1996
			JP 3695828 B2	14-09-2005
			JP H08271684 A	18-10-1996
			US 5609745 A	11-03-1997

US 5817221	A	06-10-1998	US 5817221 A	06-10-1998
			US 5928804 A	27-07-1999

US 2010266907	A1	21-10-2010	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 1/00 (2006.01)	C 2 5 B 1/00	Z
C 2 5 B 13/08 (2006.01)	C 2 5 B 13/08	3 0 1
H 0 1 M 12/06 (2006.01)	H 0 1 M 12/06	F
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	H 0 1 M 12/06	G
	H 0 1 M 8/10	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100205707
弁理士 小寺 秀紀

(74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889
弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥

(72)発明者 レディ ヨフナ
アメリカ合衆国 5 2 2 4 0 アイオワ州 アイオワ シティ サウス サミット ストリート
9 0 5

(72)発明者 クノッヘ クリスティ エル.
アメリカ合衆国 5 2 2 4 6 アイオワ州 アイオワ シティ ウェスト ベントン ストリート
9 1 0 アpartment 2 1 2 ディー

F ターム (参考) 4K021 AB25 BA07 BB01 BB03 BC09 DB32 DB53
4K058 AA13 BA26 BA34 BB01 CA14 CA20 CA22 DD14 DD23 FA09
FA22 FA23 FB01
5H018 AA06 AA10 AS03 EE17 EE18
5H026 AA06
5H032 AA01 AS11 CC16 EE15

【要約の続き】

