

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月16日(16.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/101045 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 11/091 (2021.01) C25B 11/054 (2021.01)
C25B 1/23 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/036307

(22) 国際出願日: 2023年10月5日(05.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-180274 2022年11月10日(10.11.2022) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

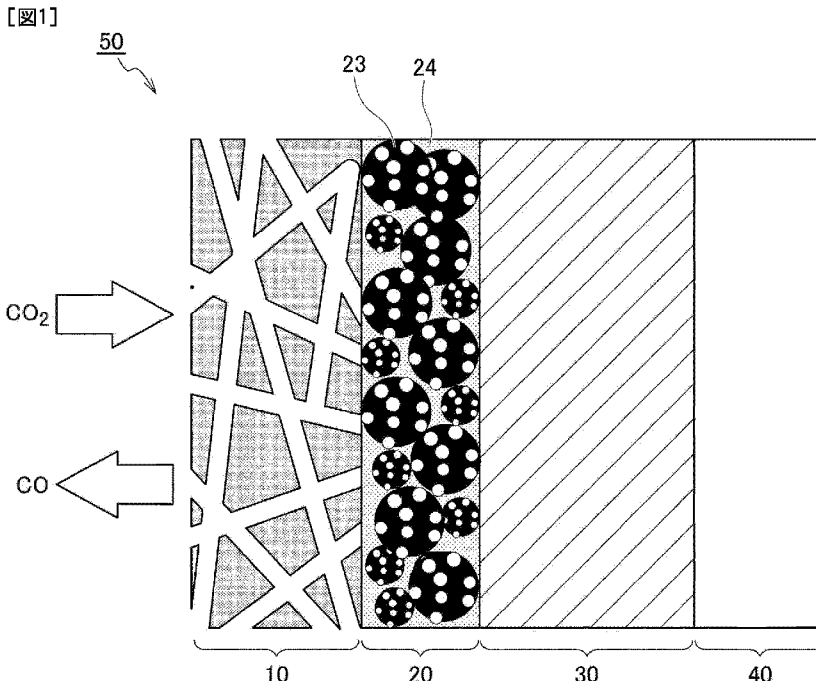
(72) 発明者: 兼古 寛之 (KANEKO Hiroyuki); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 福永 哲也(FUKUNAGA Tetsuya); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). ジア チンシン(JIA Qingxin); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) Title: CARBON DIOXIDE REDUCTION ELECTRODE CATALYST LAYER, CATHODE, ION EXCHANGE MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY AND SOLID ELECTROLYTE ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜-電極接合体及び固体電解質形電解装置



(57) Abstract: Provided are: a carbon dioxide reduction electrode catalyst layer which has high electrolytic efficiency in a carbon dioxide electrolytic reduction reaction; a cathode; an ion exchange membrane-electrode assembly; and a solid electrolyte electrolysis device. This carbon dioxide reduction electrode catalyst layer contains a catalyst, alkali metal ions,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

and a polymer material capable of releasing the alkali metal ions.

(57) 要約: 二酸化炭素電解還元反応の電解効率が高い二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜-電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供する。前記二酸化炭素還元電極用触媒層は、触媒と、アルカリ金属イオンと、前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材とを含有する。

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び
固体電解質形電解装置

技術分野

[0001] 本開示の技術は、二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置に関する。

背景技術

[0002] 二酸化炭素は化石燃料などからエネルギーを取り出した際に排出される。大気中の二酸化炭素濃度の上昇は地球温暖化の原因の一つと言われる。二酸化炭素は極めて安定な物質であるため、従来は利用する道がほとんどなかった。しかしながら地球温暖化が深刻になりつつあるという時代の要請もあり、二酸化炭素を他の物質に変換し再び資源化するための、新たな技術が求められている。例えば、気相の二酸化炭素を直接還元することができる二酸化炭素還元型装置の開発が進められている。

[0003] 一般に、二酸化炭素還元型装置は、陰極として、二酸化炭素ガスを取り込むガス拡散層、二酸化炭素還元反応を促す触媒層を有し、イオン交換膜を介して電解液と接する。イオン交換膜はその構造上、イオン以外に電解質をも透過する性質を有する。その結果、陽極に供給している電解質がイオン交換膜を浸透し、触媒層内部の水分が過剰となる現象や、陰極近傍に塩として析出し流路を閉塞する現象がしばしば見出される。この現象により、陰極触媒への二酸化炭素供給を妨害するなどの悪影響を及ぼし、電流密度や選択性といった電解性能の低下を引き起こすことがあった。特にこの影響は、反応温度が高いほど顕著に生じ易い。

[0004] これに対して、例えば、非特許文献1及び2では、電解質を用いずに純水を用いることについて検討されている。また、非特許文献3では、陰極に純水と濃電解液を交互に供給するシステムが提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1: M. C. O. Monteiro, F. Dattila, B. Hagedoorn, R. Garcia-Muelas, N. Lopez, M. T. M. Koper, Nature catalysis, 2021, 4, 654-662.

非特許文献2: J. A. Rebstock, Q. Zhu, L. R. Baker, Chemical Science, 2022, 13, 7634-7643.

非特許文献3: B. Endrodi, A. Samu, E. Kecsenvity, T. Halmagyi, D. Sebok, C. Janaky, Nature Energy, 2021, 6, 439-448.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、非特許文献1及び2では、電解質を用いず純水を用いた場合には二酸化炭素還元反応の速度や選択率が著しく低下することが報告されている。

酸化炭素還元反応の中間体は、安定性が比較的低いものの、アルカリ金属イオンと一時的に結合形成することで十分安定化することが知られている。非特許文献3に開示された手法は、アルカリ金属イオンを用いないことによる塩の析出抑制と、アルカリ金属イオンを用いることによる中間体安定との相反する要求を解消しそうであるが、当該手法では、セルの稼働率が低下する他、金属イオンを触媒近傍に留める機構が無く安定性が不十分という課題があった

[0007] 本開示の技術は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、本開示の技術の課題は、二酸化炭素電解還元反応の電解効率が高い二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] <1> 触媒と、アルカリ金属イオンと、前記アルカリ金属イオンを放出可

能な高分子材とを含有する二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0009] <2> 前記触媒及び前記アルカリ金属イオンが、前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材中に分散され、一体となっている<1>に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0010] <3> 前記二酸化炭素還元電極用触媒層は、前記触媒を含む反応層と、前記アルカリ金属イオン及び前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含む層とを有する<1>に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

<4> 前記触媒を含む反応層と、前記アルカリ金属イオン及び前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含む層とが一体に設けられる<3>に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0011] <5> 前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、陽イオン交換樹脂を含む<1>又は<2>に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0012] <6> 前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、高分子ゲルを含む<1>、<3>又は<4>に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0013] <7> 前記触媒が、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マンガンイオン、モリブデンイオン、及びアルミニウムイオンからなる群より選ばれる金属イオンと、窒素含有化合物と、炭素含有担体とを有する触媒A；及び、金、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロム、パラジウム、スズ、マンガン、アルミニウム、インジウム、ビスマス、モリブデン、及び窒化炭素からなる群より選ばれる無機微粒子；または、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれる金属若しくは該金属のイオンに配位子が配位した金属錯体と、炭素含有担体とを有する触媒Bからなる群より選択される1つ以上を含む<1>～<6>のいずれか1つに記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[0014] <8> <1>～<7>のいずれか1つに記載の二酸化炭素還元電極用触媒層と、ガス拡散層とを有するカソード。

[0015] <9> <8>に記載のカソードと、固体電解質と、アノードとを有するイ

オン交換膜－電極接合体。

< 1 0 > 前記固体電解質が、陰イオン交換膜である< 9 >に記載のイオン交換膜－電極接合体。

[0016] < 1 1 > < 8 >に記載のカソードと、
前記カソードと一对の電極を構成するアノードと、
前記カソードと前記アノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、
前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する電圧印加部と
を有する固体電解質形電解装置。

< 1 2 > 更に、前記アノードに接する電解液を有し、前記電解液が純水である< 1 1 >に記載の固体電解質形電解装置。

< 1 3 > 前記固体電解質が、陰イオン交換膜である< 1 1 >又は< 1 2 >に記載の固体電解質形電解装置。

発明の効果

[0017] 本開示の技術によれば、二酸化炭素電解還元反応の電解効率が高い二酸化炭素還元電極用触媒層、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態で好適に用いられるイオン交換膜－電極接合体の模式断面図である。

[図2]本実施形態で好適に用いられる二酸化炭素還元電極用触媒層の模式断面図である。

[図3]本実施形態で好適に用いられる二酸化炭素還元電極用触媒層の模式断面図である。

[図4]本実施形態で好適に用いられる固体電解質形電解装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本明細書に記載された数値範囲の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲として「A～B」及び「C～D」が記載

されている場合、「A～D」及び「C～B」の数値範囲も、本開示の範囲に含まれる。

また、本明細書に記載された数値範囲「下限値～上限値」は、特に断りのない限り、下限値以上、上限値以下であることを意味する。

[0020] <二酸化炭素還元電極用触媒層>

本開示の実施形態に係る二酸化炭素還元電極用触媒層は、触媒と、アルカリ金属イオンと、アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材とを含有する。

以下、「二酸化炭素還元電極用触媒層」を単に「触媒層」と称することがある。また、「アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材」を単に「本開示の実施形態に係る高分子材」と称することがある。

[0021] 電解質、特にカチオン種としてアルカリ金属イオンの存在は、二酸化炭素還元反応を高選択率に駆動するために必要であるものの、既述のように、イオン交換膜が電解質を透過させてしまうために、触媒層内部の水分が過剰となる現象や、陰極近傍に塩として析出し流路を閉塞する問題が生じることがあった。この現象により陰極触媒への二酸化炭素供給を妨害するなどの悪影響を及ぼし、電解効率を下げやすかった。また、電解質を純水とした場合には、二酸化炭素還元反応の中間体の安定性を低下させ、電解効率を下げやすかった。

[0022] これに対し、本開示の実施形態に係る二酸化炭素還元電極用触媒層は、二酸化炭素電解還元反応の電解効率が高い。

かかる理由は定かでないが、触媒層が、触媒と共に、アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を共存させることで、二酸化炭素還元反応で生成する中間体に安定してアルカリ金属イオンを供給し、電解効率を向上することができると考えられる。また、本開示の実施形態に係る高分子材とアルカリ金属イオンとの化学的な相互作用により、アルカリ金属イオンが触媒層から離脱することを抑制するため、陰極近傍に塩として析出することを抑制し、電解効率を向上することができると考えられる。

以上のように、本開示の実施形態に係る二酸化炭素還元電極用触媒層は、

還元反応を促進しつつ、塩として析出しない程度に、陰極近傍のアルカリ金属イオンの濃度を制御し得るために、電解効率を向上することができると考えられる。

以下、本開示の実施形態に係る二酸化炭素還元電極用触媒層、並びに、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置について詳述する。

[0023] 〔触媒層の構造〕

図1は、本実施形態で好適に用いられるイオン交換膜－電極接合体の模式断面図である。

図1には、ガス拡散層10と、二酸化炭素還元電極用触媒層20と、固体電解質30と、アノード40とを有するイオン交換膜－電極接合体50が示されている。

触媒層20は、本実施形態に係る触媒23と、本実施形態に係るアルカリ金属イオン及び本実施形態に係る高分子材24を含む。ガス拡散層10と触媒層20との組み合わせにより、本実施形態に係るカソード（陰極）が構成される。

図1に示されるように、ガス拡散層10を通じて二酸化炭素（ CO_2 ）が触媒層20に供給され、還元反応により一酸化炭素（ CO ）が生成する。

[0024] 本開示の実施形態に係る触媒層20は、図2に示すような単層構造であってもよいし、図3に示すような2層以上の積層構造であってもよい。

図2に示す単層構造の触媒層20aは、本実施形態に係る触媒23aと、本実施形態に係るアルカリ金属イオン及び本実施形態に係る高分子材24aを含む。

図3に示す積層構造の触媒層20bは、本実施形態に係る触媒23bを含む反応層21と本実施形態に係るアルカリ金属イオン及び本実施形態に係る高分子材24bを含む層22（カチオン供給層22とも称する）とを有する。

[0025] 1. 単層構造

本開示の実施形態に係る触媒層 20 が単層構造である場合、触媒層 20 (触媒層 20 a) は、触媒 23 a と、アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材 24 とを同一層内に含有する。

触媒層 20 a 中の二酸化還元反応で生成する中間体にアルカリ金属イオンを安定して供給する観点から、触媒層 20 a 中では、触媒 23 a 及びアルカリ金属イオンが、アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材中に分散され、一体となっていることが好ましい。

[0026] アルカリ金属イオンは、本実施形態に係る高分子材とアルカリ金属イオンとの化学的な相互作用により触媒層から離脱しにくい、触媒層からのアルカリ金属イオンの離脱をより抑制する観点から、本実施形態に係る高分子材の一部がアルカリ金属イオンで置換されていることが好ましい。本実施形態に係る高分子材の一部がアルカリ金属イオンで置換されていることで、二酸化還元反応で生成する中間体にアルカリ金属イオンを安定して供給しつつ、触媒層からのアルカリ金属イオンの離脱をより抑制することができるので、陰極近傍に塩として析出することを抑制し、電解効率を向上することができる。

従って、触媒層 20 a に含まれるアルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材 24 a は、アルカリ金属イオンで置換され、アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材であることが好ましい。

触媒層 20 a に含まれるアルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材 24 a の詳細は後述する。

[0027] 触媒層 20 a 中の触媒 23 a の含有量は、電解活性と CO_2 の還元反応速度をより向上する観点から、50～99質量%であることが好ましく、75～97質量%であることがより好ましく、90～95質量%であることが更に好ましい。

[0028] 触媒層 20 a 中のアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材の含有量（高分子材自体の量であり、アルカリ金属イオン量を含まない）は、電解活性と CO_2 の還元反応速度をより向上する観点から、1～50質量%であることが

好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、2～20質量%であることが更に好ましい。

[0029] 触媒層20a中のアルカリ金属イオンの含有量は、電解活性とCO₂の還元反応速度をより向上する観点から、0.01～20質量%であることが好ましく、0.01～10質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが更に好ましい。

なお、触媒層20a中のアルカリ金属イオンの含有量は、X線光電子分光により測定することができる。

[0030] 2. 積層構造

本開示の実施形態に係る触媒層20が積層構造である場合、触媒層20は、例えば、触媒を含有する層と、アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含有する層との2層構造；触媒を含有する層と、アルカリ金属イオンを含有する層と、アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含有する層との3層構造等のように、層によって含有する成分を違えてもよい。また、触媒を含有する層／アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含有する層を交互に積層した4層構造のように、同じ層を2層以上積層してもよい。

[0031] 図3においては、積層構造の一例として、触媒23bを含有する反応層21と、アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材24bを含有するカチオン供給層22との2層構造の触媒層20bを示している。

反応層21は、触媒23bの存在下、二酸化炭素還元反応を進める層として機能し、カチオン供給層22はアルカリ金属イオンを反応層21に供給する層として機能する。

[0032] 積層構造の触媒層は、以上の中でも、図3に示すように、触媒23bを含む反応層21と、アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材24bを含む層22（カチオン供給層22）とを有することが好ましい。

カチオン供給層 2 2 からアルカリ金属イオンを反応層 2 1 に供給することで、二酸化還元反応において生成する中間体を安定化し、電解効率を向上することができる。

[0033] カチオン供給層 2 2 から反応層 2 1 へのアルカリ金属イオンの供給をより効率的に行う観点から、反応層 2 1 とカチオン供給層 2 2 とが一体に設けられることが好ましい。換言すると、反応層 2 1 とカチオン供給層 2 2 とは隣接していることが好ましい。

また、触媒層 2 0 b は、反応層 2 1 がガス拡散層 1 0 と隣接し、カチオン供給層 2 2 が固体電解質 3 0 と隣接することが好ましい。

[0034] 反応層 2 1 は触媒 2 3 b を含む。触媒 2 3 b は触媒 2 3 a と同じものを用いることができ、詳細は後述する。

反応層 2 1 において、触媒 2 3 b は、分散媒 2 5 中に分散されている。分散媒 2 5 は、触媒 2 3 b を分散可能な媒体であれば特に制限されず、例えば、アイオノマーを用いることができる。アイオノマーの詳細は後述する。

なお、反応層 2 1 は、アルカリ金属イオンを含んでも含まなくてもよいが、触媒層 2 0 b はカチオン供給層 2 2 を有するため、反応層 2 1 中のアルカリ金属イオンの含有量は 0 質量%とすることができる。

[0035] カチオン供給層 2 2 が含有するアルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材 2 4 b の詳細は後述する。

[0036] 反応層 2 1 中の触媒 2 3 b の含有量は、電解活性と CO_2 の還元反応速度をより向上する観点から、50～99 質量%であることが好ましく、75～97 質量%であることがより好ましく、90～95 質量%であることが更に好ましい。

[0037] カチオン供給層 2 2 中のアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材の含有量は、電解活性と CO_2 の還元反応速度をより向上する観点から、5～99 質量%であることが好ましく、10～95 質量%であることがより好ましく、20～95 質量%であることが更に好ましい。

[0038] カチオン供給層 2 2 は、アルカリ金属塩が陰極近傍に塩として析出するこ

とを抑制する観点から、層厚が0.005～0.5mmであることが好ましい。

以下、触媒層に含まれる各成分について説明する。また、以下、図1～3の符号を省略して説明する。

[0039]〔アルカリ金属イオン〕

アルカリ金属イオンは、リチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、ルビジウムイオン (Rb^+)、セシウムイオン (Cs^+) 等が挙げられる。

アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材とアルカリ金属イオンとの吸着力によって、二酸化炭素還元反応性で生成される中間体に供給されるイオンの量が変わる。具体的には、本実施形態に係る高分子材として陽イオン交換樹脂を用いた場合であって、イオン交換基がスルホン基の場合、そのアルカリ金属イオンに対する吸着力は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ \dots$ の順で大きくなる。中間体へのアルカリ金属イオンの供給量が十分となる一方で供給過多となり塩の析出を招かないように、吸着力を制御することが好ましい。

吸着力はアルカリ金属イオンと本実施形態にかかる高分子材との組み合わせにより異なるが、アルカリ金属イオンは、カリウムイオン、ナトリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンからなる群より選択される1つ以上であることが好ましく、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンからなる群より選択される1つ以上であることがより好ましい。

アルカリ金属イオンは1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0040]〔アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材〕

アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材としては、アイオノマー、高分子ゲル等を用いることができる。

本実施形態に係る高分子材は1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

また、積層構造の触媒層における反応層中の分散媒として、アイオノマーを用いることができる。

[0041] (アイオノマー)

アイオノマーは、単層構造の触媒層中、又は積層構造の触媒層における反応層中において結着樹脂として機能し、本実施形態に係る触媒を分散し、固定化し得るマトリックス樹脂（連続相）であると共に、電解によって生じたイオンを伝達させ、 CO_2 電解効率を向上させる機能も有する。また、アイオノマーは、電気分解によって生じたイオンの伝達効率を向上する観点から、導電性であることが好ましく、高分子電解質であることがより好ましい。高分子電解質はイオン交換樹脂であることが更に好ましい。イオン交換樹脂は、陽イオン交換樹脂であってもよいし、陰イオン交換樹脂であってもよい。

[0042] 陽イオン交換樹脂としては、例えば、スルホン基を有するフッ素樹脂、スルホン基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合が挙げられる。また、市販品も用いることができ、例えば、Nafion (Chemours社製)、Aquivion (Solvay Specialty Polymers社製)、DIAION (三菱ケミカル社製)、Fumasep (FUMATECH社製) 等が挙げられる。

陰イオン交換樹脂としては、例えば、4級アンモニウム基、1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群より選択される1つ以上のイオン交換基を有する樹脂が挙げられる。市販品も用いることができ、例えば、Sustainion (Dioxide Materials社製)、Fumasep (FUMATECH社製)、PENTION (Xergy社製)、DURION (Xergy社製)、NEOSEPTA (アストム社製)、TOYOPEARL (東ソー社製) 等が挙げられる。

[0043] 陰イオン交換樹脂は、導電性を向上する観点から、塩基点密度が、乾燥状態で、 $2.0 \sim 5.0 \text{ mmol/cm}^3$ であることが好ましく、 2.5 mmol/cm^3 以上、 4.5 mmol/cm^3 未満であることがより好ましく、 2.9 mmol/cm^3 以上、 4.5 mmol/cm^3 未満であることが更に好

ましい。

陰イオン交換樹脂の塩基点密度は、陰イオン交換樹脂について¹H NMR測定を行った際のシグナルの積分値から得ることができる。

また、陰イオン交換樹脂について、乾燥状態とは、陰イオン交換樹脂が自由水を含有していない状態であることを意味し、例えば、真空中において加熱することにより陰イオン交換樹脂を乾燥状態にすることができる。

[0044] (高分子ゲル)

高分子ゲルは、アルカリ金属イオンを内包および放出し、またイオン導電性を確保する観点から、含水性および親水性を有する高分子ゲルを用いることが好ましい。含水性および親水性を有する高分子ゲルとして、ポリアクリルアミド、アガロース、デンプン、ゼラチン等を用いることができる。中でも、高分子ゲルは、ポリアクリルアミド、ゼラチン、及びアガロースが好ましく、ポリアクリルアミド及びアガロースがより好ましい。

[0045] 以上の中でも、触媒層を図2で示すような単層構造で用いる場合は、アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、二酸化炭素還元反応で生成する中間体にアルカリ金属イオンを供給し易く、かつ、触媒層からの離脱を抑制する観点から、アイオノマーを含むことが好ましく、陽イオン交換樹脂を含むことがより好ましい。

[0046] 更に、中間体にアルカリ金属イオンをより供給し易く、かつ、触媒層からの離脱をより抑制する観点から、図2で示すような単層構造の触媒層においては、「アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材」は、アルカリ金属イオンで置換された陽イオン交換樹脂を含むことが好ましい。具体的には、陽イオン交換樹脂が有するスルホン基が、対イオンとしてアルカリ金属イオンを有する形態が挙げられる。

アルカリ金属イオンで置換された陽イオン交換樹脂を用いることで、電解反応中に同樹脂から触媒活性点にカチオンが供給され、二酸化炭素還元反応を促進し易い。

[0047] 陽イオン交換樹脂をアルカリ金属イオンで置換する方法は特に制限されな

い。

例えば、陽イオン交換樹脂をエタノール等の溶剤に溶解した溶液を基材上に塗布し、乾燥した後、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$ のアルカリ金属種を含む炭酸塩又は炭酸水素塩等の無機塩水溶液中に基材を浸漬する。基材が浸漬された無機塩水溶液を減圧環境下に置き、残存気泡を除去した後に、1時間以上静置することで、陽イオン交換樹脂に対する金属イオン置換を実施することができる。

[0048] また、触媒層を、図3に示すような積層構造とする場合において、カチオン供給層に含まれるアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、高分子ゲルを含むことが好ましく、「アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材」は、アルカリ金属塩を含む水溶液を含有する高分子ゲルを含むことが好ましい。アルカリ金属塩を含む水溶液としては、電解質と同じ成分の水溶液が挙げられ、具体的には、 KHCO_3 、 NaHCO_3 、 Cs_2CO_3 等の水溶液が挙げられる。

カチオン供給層中の本実施形態に係る高分子材として、高分子ゲルを用いることで、カチオン供給層から反応層へのアルカリ金属イオンの供給を円滑に行い、電解効率を向上することができる。

[0049] 積層構造の触媒層において、反応層に含まれる分散媒は、アイオノマーであることが好ましく、触媒はアイオノマーに被覆されていることが好ましい。触媒をアイオノマーで被覆することによって、被覆された触媒と固体電解質とのイオン電導チャネルが形成されやすくなり、反応によって生成したイオン移動が容易となり、電解効率を向上させることができる。

反応層に含まれる分散媒は、陽イオン交換樹脂であることがより好ましい。

[0050] [触媒]

本開示の実施形態に係る触媒は、二酸化炭素還元反応を促進する触媒であれば特に制限されないが、電解効率を向上する観点から、下記触媒A及び下記触媒Bからなる群より選択される1つ以上を含むことが好ましい。

ここで、触媒Aは、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マンガンイオン、モリブデンイオン、及びアルミニウムイオンからなる群より選ばれる金属イオンと、窒素含有化合物と、炭素含有担体とを有する。

触媒Bは、金、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロム、パラジウム、スズ、マンガン、アルミニウム、インジウム、ビスマス、モリブデン、及び窒化炭素からなる群より選ばれる無機微粒子；または、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれる金属若しくは該金属のイオンに配位子が配位した金属錯体と、炭素含有担体を有する。

[0051] 本開示の実施形態に係る触媒Aにおいて、二酸化炭素の還元反応の触媒作用を示す成分は、上記金属イオンであるが、本開示の技術においては、窒素含有化合物上の窒素原子に配位された金属イオンと炭素含有担体とを有する構成を「触媒」と称する。

本開示の実施形態に係る触媒Bにおいて、二酸化炭素の還元反応の触媒作用を示す成分は、上記無機微粒子又は上記金属錯体であるが、本開示の技術においては、上記無機微粒子又は上記金属錯体を「触媒源」と称し、触媒源と上記炭素含有担体とを有する構成を「触媒」と称する。

[0052] [触媒Aの触媒源（金属イオン）]

本実施形態にかかる触媒Aは、触媒源として、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マンガンイオン、モリブデンイオン、及びアルミニウムイオンからなる群より選ばれる金属イオンを有する。

本実施形態における金属イオンは、還元反応により少なくとも一酸化炭素を生成する作用を有する。

[0053] 金属イオンは、単原子状態で存在し、本実施形態に係る炭素含有担体に担持されていることが好ましい。触媒源を単原子状態で存在させることにより活性を高めることができる。

CO₂還元反応を進行させる場合、触媒源として金及び銀が広く使用されているが、それらは稀少であり、高価であることから、金及び銀に代わる触媒として、金及び銀以外の金属のイオンが窒素原子に配位されたことにより、炭素含有単体に担持された形態であることが好ましい。

[0054] 本実施形態における金属イオンの金属は、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれる。

以上の中でも、二酸化炭素還元反応の反応効率の観点から、金属イオンの金属は、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛及びマンガンが好ましく、ニッケル、コバルト、鉄及び銅がより好ましく、ニッケル、コバルト及び鉄が更に好ましい。本実施形態に係る触媒Aは、金属イオンを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0055] 触媒A中の金属イオンの含有量の上限は特に制限されないが、活性点密度をより向上する観点から、50質量%未満であることが好ましい。同様の観点から、窒素原子に配位された金属イオンの含有量は、触媒A中、0.8～15質量%であることがより好ましく、0.9～10質量%であることが更に好ましい。

なお、本開示において、活性点密度とは、触媒A中の窒素含有化合物の窒素原子に配位された金属イオンの含有量（質量%）を意味する。

[0056] 窒素原子に配位された金属イオンの含有量は、以下のようにして求めることができる。

X線吸収微細構造解析（XAFS）により、触媒A中の窒素原子に結合した（配位された）金属イオン及び金属微粒子の含有量の割合を測定することができる。

また、窒素原子に配位された金属イオンと金属微粒子を含む触媒中の全金属含有量を、蛍光X線分析（XRF）により測定することができる。

XAFSの測定結果と、XRFの測定結果から、窒素原子に配位された金属イオンの含有量を算出することができる。

例えば、触媒源としてNiイオンを用いる場合、XRFにより測定される

Ni 金属とNi イオンを含む全Ni 含有量に、XAFSで求められる全Ni 中のNi イオンの割合を乗じることで、窒素原子に配位されたNi イオンの含有量を算出することができる。

なお、金属微粒子は、活性点とはならず、金属が凝集して存在する。

[0057] [窒素含有化合物]

触媒Aが含む窒素含有化合物は特に制限されず、例えば、ペンタエチレンヘキサミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンペンタミン、ジエチレントリアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、電解活性向上の観点から、ペンタエチレンヘキサミン、テトラエチレンペンタミン、及びトリエチレンペンタミンが好ましく、ペンタエチレンヘキサミン及びテトラエチレンペンタミンがより好ましい。

本実施形態に係る触媒A中の窒素含有化合物の含有量は、活性点密度を向上する観点から、5～75質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることが更に好ましい。

[0058] [触媒Bの触媒源（無機微粒子、金属錯体）]

本実施形態にかかる触媒Bは、触媒源として、無機微粒子又は金属錯体を有する。

本実施形態における無機微粒子及び金属錯体は、還元反応により少なくとも一酸化炭素を生成する作用を有する。

[0059] （無機微粒子）

本実施形態における無機微粒子は、金、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロム、パラジウム、スズ、マンガン、アルミニウム、インジウム、ビスマス、モリブデン、及び窒化炭素からなる群より選ばれる無機微粒子であり、1つのみ用いてもよいし、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

以上の中でも、二酸化炭素還元反応の反応効率の観点から、無機微粒子の材質は、銀、金、亜鉛、スズ、銅及びビスマスが好ましく、銀、金、銅及びスズがより好ましく、銀、金及び銅が更に好ましい。

[0060] 触媒源としての無機微粒子の平均粒径は、二酸化炭素還元反応の反応速度

の観点から、65 nm以下であることが好ましく、60 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることが好ましく、40 nm以下であることが好ましく、30 nm以下であることが好ましい。また、平均粒径の下限值に制限はないが、製造容易性の面から、1 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましい。

前記平均粒径は、走査型電子顕微鏡等の写真観察等によって測定することができる。

[0061] (金属錯体)

本実施形態における金属錯体は、金属または該金属のイオンに配位子が配位した金属錯体であり、ここでの金属は、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれる。

以上の中でも、二酸化炭素還元反応の反応効率の観点から、金属は、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛及びマンガンが好ましく、ニッケル、コバルト、鉄及び銅がより好ましく、ニッケル、コバルト及び鉄が更に好ましい。金属錯体は金属または該金属のイオンを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

配位子の種類は特に制限されず、例えば、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体、ピリジン錯体、金属担持共有結合性トリアジン構造体、金属有機構造体等が挙げられる。中でも、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体、ピリジン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体が好ましく、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体がより好ましく、ポルフィリン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体が更に好ましい。金属錯体は配位子を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0062] [炭素含有担体]

触媒A及び触媒Bは、それぞれ独立に、炭素含有担体を含有する。

炭素は、通常、導電性を有することから、本実施形態に係る炭素含有担体は導電性担体である。

本実施形態に係る炭素含有担体は、二酸化炭素を還元するための装置に備えられる電極におけるガス拡散層として用いることができる導電性材料であれば、制限はなく、カーボンブラック（ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ミディアムサーマルカーボンブラック等）、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン等の炭素が挙げられ、中でも、活性点密度向上の観点から、カーボンブラックが好ましい。

[0063] カーボンブラックは、活性点密度を向上し、電流密度を向上する観点から、一次粒子径が、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることがより好ましい。カーボンブラックの一次粒子径は、透過電子顕微鏡により測定することができる。

同様の観点から、カーボンブラックの二次粒子径（凝集体の粒子径）は小さいことが好ましく、官能基量の多いカーボンブラックであることが好ましい。

カーボンブラックは市販品でもよく、例えば、Vulcan（登録商標）XC-72（キャボット製）、BLACK PEARL 2000（キャボット社製）等が挙げられる。

[0064] 本実施形態に係る触媒（触媒A、触媒B）は、粒子径が $10 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

触媒の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下であることで、活性点密度が高くなり、 CO_2 の還元反応速度を向上することができる。また、触媒の粒子径が 10 nm 以上であることで、固体電解質からの電解質の塩の析出を抑制することができ、また、作業性に優れる。

活性点密度をより向上する観点、また、単層構造の触媒層又は積層構造の触媒層における反応層中において、触媒がアイオノマー中に均一に分散し易くする観点から、触媒の粒子径は、 $20 \text{ nm} \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

触媒の粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置により確認することができる。

[0065] [触媒の製造方法]

本実施形態に係る触媒の製造方法は特に制限されない。

触媒Aの製造方法は、例えば、金属イオン、窒素含有化合物、及び炭素含有担体を混合して混合物を得る混合工程と、得られた混合物を焼成して焼成物を得る焼成工程とを有する触媒の製造方法が挙げられる。触媒Aの製造方法は、更に、焼成物を洗浄する洗浄工程、焼成物を粉砕する粉砕工程等を有していてもよい。

また、触媒Bは、蒸着、析出、吸着、堆積、接着、溶接、物理混合、噴霧等の公知の方法により、触媒源である無機微粒子及び金属錯体を、炭素含有担体に担持させることで製造することができる。

[0066] <カソード>

本実施形態に係るカソード（陰極）は、既述の本実施形態に係る二酸化炭素還元電極用触媒層と、ガス拡散層とを有する。

本実施形態に係るカソード（陰極）は、本実施形態に係る触媒層を備えることで、電解効率が低い。

[0067] [ガス拡散層]

ガス拡散層は、例えば、カーボン紙若しくは不織布、又は金属メッシュを含む。例えば、グラファイトカーボン、ガラス状カーボン、チタン、SUS鋼等が挙げられる。

[0068] <イオン交換膜－電極接合体>

本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、既述の本実施形態に係るカソードと、固体電解質と、アノードとを有する。

本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、本実施形態に係る触媒層を含むカソードを備えているため、電解効率が低い。

[0069] [固体電解質]

本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、固体電解質を有する。

固体電解質は、高分子膜を用いることができる。高分子は、種々のアイオノマーを用いることができ、陽イオン交換樹脂であってもよいし、陰イオン交換樹脂であってもよいが、陰イオン交換樹脂であることが好ましい。すなわち、固体電解質は、陰イオン交換膜であることが好ましい。

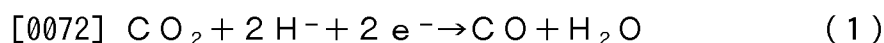
固体電解質は、陽イオン交換膜、又は陰イオン交換膜として市販されている製品を用いてもよい。

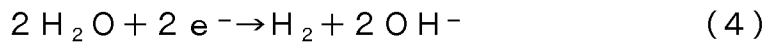
また、固体電解質に陰イオン交換膜を用いた場合には、塩基点密度が、乾燥状態で、 $0.5 \sim 5.0 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ であることが好ましく、 $2.5 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ 以上、 $4.5 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ 未満であることがより好ましく、 $2.9 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ 以上、 $4.5 \text{ mmol} / \text{cm}^3$ 未満であることが更に好ましい。

[0070] 陽イオン交換膜としては、例えば、フッ素樹脂母体にスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換膜、Nafion 117、Nafion 115、Nafion 212、Nafion 350 (Chemours社製)、スチレンージビニルベンゼン共重合体母体にスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換膜、ネオセプタCSE (アストム社製) 等を用いることができる。

陰イオン交換膜としては、例えば、4級アンモニウム基、1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群より選択される1つ以上のイオン交換基を有する陰イオン交換膜が挙げられる。具体的には、例えば、ネオセプタ (登録商標) ASE、AHA、ACS、AFX (アストム社製)、セレミオン (登録商標) AMVN、DSVN、AAV、ASVN、AHO (旭硝子社製) 等が挙げられる。

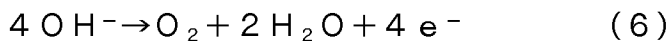
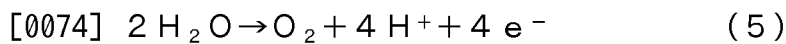
[0071] 二酸化炭素の還元反応は、本実施形態に係るカソード (陰極) での還元反応は、固体電解質の種類に応じて異なる。固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式 (1) と反応式 (2) の還元反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式 (3) と反応式 (4) の還元反応が起きる。





[0073] [アノード]

アノードでの酸化反応は、固体電解質の種類に応じて異なる。固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式（５）の酸化反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式（６）の酸化反応が起きる。



[0075] アノードは、ガス拡散層を含むガス拡散電極である。

ガス拡散層は、例えば、金属メッシュを含む。アノードの電極材料には、例えば、Ir、IrO₂、Ru、RuO₂、Co、CoO_x、Cu、CuO_x、Fe、FeO_x、FeOOH、FeMn、Ni、NiO_x、NiOOH、NiCo、NiCe、NiC、NiFe、NiCeCoCe、NiLa、NiMoFe、NiSn、NiZn、SUS、Au、Ptを挙げることができる。

[0076] <固体電解質形電解装置>

本実施形態に係る固体電解質形電解装置は、既述の本実施形態に係るカソードと、カソードと一対の電極を構成するアノードと、カソードとアノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、カソードとアノードとの間に電圧を印加する電圧印加部とを有する。

本実施形態に係る固体電解質形電解装置は、本実施形態に係る触媒層を含むカソード（陰極）を備えているため、電解効率が高い。

[0077] 図４は、本実施形態で好適に用いられる固体電解質形電解装置の模式図である。

図４には、本実施形態に係るカソード（陰極）２００と、カソード２００と一対の電極を構成するアノード（陽極）４００と、カソード２００とアノ

ード４００との間に接触状態にて介在する固体電解質３００と、カソード２００とアノード４００との間に電圧を印加する電圧印加部７００とを有する固体電解質形電解装置８００が示されている。

図４に示す固体電解質形電解装置８００は、更に、カソード集電板１００と、アノード集電板５００と、電解液６００を有する。

既述の本実施形態に係るカソードが、カソード２００として用いられる。また、固体電解質３００は、図１における固体電解質３０と同じであり、固体電解質３００は陰イオン交換膜であることが好ましい。アノード４００は、図１におけるアノード４０と同じである。

カソード２００と、固体電解質３００と、アノード４００の詳細は既述のとおりである。

以下、カソード２００、固体電解質３００及びアノード４００以外の各要素について、符号を省略して説明する。

[0078] [カソード集電板]

カソード集電板（陰極集電板）としては、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、ステンレス鋼（SUS）、ニッケルメッキ鋼、真鍮等の金属材料が挙げられ、中でも加工し易さとコストの点から銅が好ましい。カソード集電板の形状は、材質が金属材料の場合は、例えば、金属箔、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡メタル等が挙げられる。

[0079] カソード集電板には、カソードに二酸化炭素を含む原料ガスを供給するためのガス供給孔及び一酸化炭素を含む生成ガスを回収するためのガス回収孔が設けられていてもよい。ガス供給孔及びガス回収孔を有することにより、カソードに均一且つ効率よく原料ガスを送り込み生成ガス（未反応原料ガスを含む）を排出することができる。ガス供給孔及びガス回収孔は、各々独立に１つのみ又は２つ以上備えられていてもよい。また、ガス供給孔及びガス回収孔の形状、場所、大きさ等は限定されず、適宜設定される。加えて、カソード集電板が通気性のあるものである場合には、ガス供給孔およびガス回収孔は必ずしも必要無い。

なお、カソードが電子を伝達する役割を備えている場合には、カソード集電板は必ずしも必要でない。

[0080] [アノード集電板]

アノード集電板（陽極集電板）は、アノードからの電子を受け取るべく、電気伝導性を有すると共に、アノードを支持する剛性を備えていることが好ましい。かかる観点から、アノード集電板は、例えば、チタン（Ti）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、ステンレス鋼（SUS）、ニッケルメッキ鋼、真鍮等の金属材料を好適に用いることができる。

[0081] アノード集電板には、アノードに原料ガス（ H_2O 等）を送り込むためのガス流路が設けられていてもよい。アノード集電板がガス流路を有することにより、アノードに均一且つ効率よく原料ガスを送り込むことができる。なお、ガス流路の数、形状、場所、大きさ等は限定されず、適宜設定される。

[0082] [電圧印加部]

電圧印加部は、カソード集電板とアノード集電板に電圧を印加することを通じ、カソードとアノードとの間に電圧を印加する役割を担う。ここで、両集電板は導電体であるため、カソードに電子を供給する一方、アノードからの電子を受け取ることになる。また、電圧印加部には、適切な電圧を印加するために、図示しない制御部が電氣的に接続されていてもよい。

[0083] [電解液]

電解液は、例えば、純水、電解質の水溶液等が挙げられ、電解質の水溶液は、炭酸塩水溶液、炭酸水素塩水溶液（例えば、 $KHCO_3$ 水溶液）、硫酸塩水溶液、ホウ酸塩水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液等が挙げられる。

水溶液の液性はpH5以上であることが好ましい。

通常、電解液として純水を用いると、二酸化炭素還元反応で生成する中間体にアルカリ金属イオンを安定して供給することができないため、電解効率が低下する。しかし、本実施形態に係る固体電解質形電解装置には、本実施形態に係る触媒層が備えられているため、電解液として純水を用いても、二

酸化炭素還元反応で生成する中間体にアルカリ金属イオンを安定して供給することができ、電解効率を高くすることができる。

塩の析出を抑制する観点から、電解液における上記炭酸塩、炭酸水素塩等の電解質の濃度は、 0.1 mol/L 未満であることが好ましい。

また、アルカリ金属塩が陰極近傍に塩として析出することをより抑制する観点から、固体電解質形電解装置は、アノードに接する電解液を有し、電解液が純水であることが好ましい。

[0084] (反応ガス供給部)

本実施形態に係る固体電解質形電解装置には、図示しない反応ガス供給部が、固体電解質形電解装置の外側に備えられていてもよい。すなわち、カソードが備える触媒層に反応ガスである CO_2 が供給されればよく、図示しない配管などを介して反応ガス供給部からガス供給孔に反応ガスが供給されてもよいし、カソード集電板の、カソードとの接触面とは反対側の面に反応ガスが吹付けられるように設けられていてもよい。また、この反応ガスは、工場から排出される工場排出ガスを用いることが、環境面から好適である。

[0085] [CO生成方法]

次に、本実施形態に係る固体電解質形電解装置を用いたCO生成方法について説明する。

まず、図示しない反応ガス供給部によって、原料としての反応ガスである CO_2 が気相状態にて固体電解質形電解装置へ供給される。このとき、 CO_2 は、例えば、カソード集電板に設けられたガス供給孔を介してカソードに供給される。

次に、カソードに供給された CO_2 は、カソードが有する触媒層に接触することにより、固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、既述の反応式(1)及び反応式(2)の還元反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、既述の反応式(3)及び反応式(4)の還元反応が起きることで、COと H_2 を少なくとも含んだ合成ガスが生成される。

次に、生成されたCOと H_2 を含んだ合成ガスは、例えば、カソード集電板

に設けられたガス回収孔を介して図示しないガス回収装置に送られ、所定のガス毎に回収されることとなる。

実施例

[0086] 次に実施例により本開示の技術を具体的に説明するが、本開示の技術はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

[0087] < 1. 単層構造の触媒層を備えた固体電解質形電解装置の評価 >

[実施例 1]

[触媒の製造]

ビーカー内において、15 mL のエタノールに、一次粒子径が 30 nm のカーボンブラック（本実施形態に係る炭素含有担体）0.4 g、ペンタエチレンヘキサミン 1.1 mmol、塩化ニッケル（II）六水和物 0.7 mmol を混合し、エタノール分散液を得た。得られたエタノール分散液に超音波を 10 分間照射した後、エタノール分散液を加熱乾燥することによってエタノールを蒸発させ、混合物を得た。得られた混合物を、焼成炉を用いて不活性ガス中で、900℃で10秒以上加熱し、焼成した。その後、生成物を硫酸水溶液で洗浄し、吸引濾過器により固形物を回収した。更に、固形物を 60℃で一晩真空乾燥し、Ni 錯体が担持された触媒粉末（中間体）を得た。

なお、カーボンブラックの一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定によって求めた。

[0088] 更に、得られた触媒粉末 0.3 g を、直径 0.5 mm のジルコニアボール 10 g 及び水 10 mL とともにポットに入れ、遊星ボールミル装置によって回転数 800 rpm で 20 分間粉碎し、触媒スラリーを回収した。スラリーを再度、硫酸水溶液で洗浄し、吸引濾過器により固形物を回収し、固形物を 60℃で一晩真空乾燥し、最終的な触媒粉末（本実施形態に係る触媒 A）を得た。

[0089] [陰極の製造]

得られた触媒粉末 22 mg をエタノールに分散し、分散液に対して、Chemours 社製の「Nafion（登録商標）」（陽イオン交換樹脂）3

mg をバインダーとして混合した。混合後、分散液に超音波照射を 10 分行い、10 kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に分散液を 10 分間静置した。スプレーコーターを用いて、カーボンペーパー（ガス拡散層）上に乾燥時担持量が $2 \sim 3 \text{ mg/cm}^2$ となるよう分散液を塗布し、陰極前駆体とした。

[0090] （アルカリ金属イオンの置換）

陰極前駆体を 2 mol/L の炭酸水素カリウム水溶液中に浸漬した。陰極前駆体が浸漬された状態で、10 kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に水溶液を 10 分間静置して陰極前駆体内部の残存気泡を除去した。その後、12 時間以上静置して陽イオン交換樹脂に対する金属イオン置換を実施し、アルカリ金属イオンで置換された陽イオン交換樹脂を含む単層構造の触媒層を備えたカソード（陰極）を得た。カソードは、分散液の塗布膜を触媒層、カーボンペーパーをガス拡散層として有する。

[0091] [固体電解質形電解装置の製造]

上述したカソードに、基材として芳香環を主鎖に有し、側鎖として第四級アンモニウム基が主鎖に結合しているフッ素系樹脂（塩基点密度は 2.8 mol/cm^3 ）を用いたイオン交換膜と、酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（Dioxide Materials 社製）とを貼り合わせ、イオン交換膜－電極接合体とした。

アノード（陽極）は電解液槽に接する構造とし、電解液は純水とした。

[0092] [実施例 2]

実施例 1 の固体電解質形電解装置の製造において、電解液を 0.01 mol/L の KHCO_3 水溶液とした他は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0093] [実施例 3]

実施例 1 の固体電解質形電解装置の製造において、陰極前駆体を、炭酸水素カリウム水溶液に代えて、 2 mol/L の炭酸ルビジウム水溶液に浸漬した他は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の固体電解質形電解装置を製造した。

。

[0094] [実施例 4]

実施例 1 の固体電解質形電解装置の製造において、電解液を 0.1 mol/L の KHCO_3 水溶液とした他は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0095] [比較例 1]

実施例 1 の固体電解質形電解装置の製造において、陰極前駆体についてアルカリ金属イオンの置換を行わず、陰極前駆体を陰極として用いた他は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0096] [比較例 2]

比較例 1 の固体電解質形電解装置の製造において、電解液を 0.01 mol/L の KHCO_3 水溶液とした他は比較例 1 と同様にして、比較例 2 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0097] [実施例 5]

[触媒の製造]

ビーカー内において、 100 mL のエタノールに、一次粒子径が 30 nm のカーボンブラック（本実施形態に係る炭素含有担体） 0.1 g を混合し、得られたエタノール分散液に超音波超音波を 10 分間照射した。その後、 10 kPa （絶対圧）の減圧環境の真空室内に分散液を 10 分間静置した。その後、 0.1 mol/L の AgNO_3 溶液 11.7 mL と 2.3 mol/L のホスフィン酸ナトリウム溶液 1 mL を混合し、 15°C で 16 時間の攪拌を行うことで硝酸銀を還元した。反応終了後、得られたスラリーを蒸留水で洗浄し、遠心分離機により固形物を回収し、固形物を 60°C で一晩真空乾燥し、 Ag 粒子が担持された触媒粉末（本実施形態に係る触媒 B）を得た。

得られた触媒は、 Ag 粒子を触媒源として担持するカーボンブラックであり、 Ag 粒子が担持されていないカーボンブラック 100 質量部に対し、担持される Ag 粒子の質量が 40 質量部である。

なお、カーボンブラックの一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定に

よって求めた。

[0098] [陰極の製造]

得られた触媒粉末43mgをエタノールに分散し、分散液に対して、Chemours社製の「Nafion（登録商標）」（陽イオン交換樹脂）6mgをバインダーとして混合した。混合後、分散液に超音波照射を10分行い、10kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に10分間暴露した。スプレーコーターを用いて、カーボンペーパー（ガス拡散層）上に乾燥時担持量が2～3mg/cm²となるよう分散液を塗布し、陰極前駆体とした。

[0099] （アルカリ金属イオンの置換）

陰極前駆体を2mol/Lの炭酸水素カリウム水溶液中に浸漬した。陰極前駆体が浸漬された状態で、10kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に水溶液を10分間静置して陰極前駆体内部の残存気泡を除去した。その後、12時間以上静置して陽イオン交換樹脂に対する金属イオン置換を実施し、アルカリ金属イオンで置換された陽イオン交換樹脂を含む単層構造の触媒層を備えたカソード（陰極）を得た。カソードは、分散液の塗布膜を触媒層、カーボンペーパーをガス拡散層として有する。

[0100] [固体電解質形電解装置の製造]

上述したカソードに、基材として芳香環を主鎖に有し、側鎖として第四級アンモニウム基が主鎖に結合しているフッ素系樹脂（塩基点密度は2.8mol/cm³）を用いたイオン交換膜と、酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（DioxideMaterials社製）とを貼り合わせ、イオン交換膜－電極接合体とした。

アノード（陽極）は電解液槽に接する構造とし、電解液は純水とした。

[0101] [比較例3]

実施例5の固体電解質形電解装置の製造において、陰極前駆体についてアルカリ金属イオンの置換を行わず、陰極前駆体を陰極として用いた他は実施例5と同様にして、比較例3固体電解質形電解装置を製造した。

[0102] <固体電解質形電解装置の評価方法>

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 の各固体電解質形電解装置を用いて、純 CO_2 を陰極に供給し、 90°C にセルを加熱した条件下、陰極の印加電位を陽極に対して -2.6 V として、 CO_2 を電気分解し、 CO を生成する際の CO 生成電流密度 [mA/cm^2]、 CO 選択率 [%] を測定した。また、陰極近傍における塩の析出の有無を目視で確認した。

結果を表 1 ～ 3 に示す。

なお、触媒種が Ni であり、電解液が純水である系（実施例 1、実施例 3、及び比較例 1）の結果を表 1 に；触媒種が Ni であり、電解液が炭酸水素カリウム水溶液である系（実施例 2、実施例 4、及び比較例 2）の結果を表 2 に；触媒種が Ag であり、電解液が純水である系（実施例 5 及び比較例 3）の結果を表 3 に示した。

[0103] [表1]

表 1

	触媒	アイオノマー	電解液	電解評価結果		
				CO 生成電流密度 (mA/cm^2)	CO 選択率	塩の析出
実施例1	Ni	陽イオン交換樹脂 (K^+ 置換)	純水	190	91%	なし
実施例3	Ni	陽イオン交換樹脂 (Rb^+ 置換)	純水	11	79%	なし
比較例1	Ni	陽イオン交換樹脂 (アルカリ金属置換なし)	純水	1未満	0%	なし

[0104] 表 1 からわかるように、陽イオン交換樹脂に対してアルカリ金属イオン置換を施さず、触媒層にアルカリ金属イオンが含まれていない場合（比較例 1）では、 CO 選択率は 0 % であり、かつ、 CO 生成電流密度は $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以下であった。

一方、 K^+ 又は Rb^+ で置換した陽イオン交換樹脂を触媒層の「アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材」として用いた場合（実施例 1、3）では純水条件下でも有意な CO 選択率が確認され、電解効率が高いことがわかる。

[0105] [表2]

表 2

	触媒	アイオノマー	電解液	電解評価結果		
				CO生成電流密度 (mA/cm ²)	CO選択率	塩の析出
実施例2	Ni	陽イオン交換樹脂 (K ⁺ 置換)	0.01 mol/L KHCO ₃	210	90%	なし
実施例4	Ni	陽イオン交換樹脂 (K ⁺ 置換)	0.1 mol/L KHCO ₃	250	85%	あり
比較例2	Ni	陽イオン交換樹脂 (アルカリ金属置換なし)	0.01 mol/L KHCO ₃	55	85%	なし

[0106] 表2からわかるように、電解液を炭酸水素カリウム水溶液とした場合では、触媒層にアルカリ金属イオンを含まない系（比較例2）でも、含む系（実施例2、4）でも、CO選択率が向上したが、触媒層にアルカリ金属イオンを含まない系（比較例2）では、CO生成電流密度は低くなり、電解効率に優れない。

[0107] [表3]

表 3

	触媒	アイオノマー	電解液	電解評価結果		
				CO生成電流密度 (mA/cm ²)	CO選択率	塩の析出
実施例5	Ag	陽イオン交換樹脂 (K ⁺ 置換)	純水	4	45%	なし
比較例3	Ag	陽イオン交換樹脂 (アルカリ金属置換なし)	純水	1	10%	なし

[0108] 表3に示される結果は表1の傾向と同様であり、触媒種がAgであっても、陽イオン交換樹脂に対してアルカリ金属イオン置換を施さず、触媒層にアルカリ金属イオンが含まれていない場合（比較例3）では、CO選択率は10%であり、かつ、CO生成電流密度は1mA/cm²と低かった。

一方、K⁺で置換した陽イオン交換樹脂を触媒層の「アルカリ金属イオン及びアルカリ金属イオンを放出可能な高分子材」として用いた場合（実施例5）では、比較例3に比べCO選択率が高く、CO生成電流密度も高くなって

おり、電解効率が高いことがわかる。

[0109] <2. 積層構造の触媒層を備えた固体電解質形電解装置の評価>

[実施例6]

[陰極の製造]

90℃に加熱した0.2g/Lのアガロース水溶液中に、濃度が0.5mol/Lとなるよう炭酸水素カリウム塩を混合し、その後、冷却してゲル状の固形物を得た。得られた固形物をメノウ乳鉢で粉砕し、実施例1で製造した陰極前駆体の分散液塗布膜側表面に50mg/cm²の担持量で塗布してゲル塗布膜を形成し、カソード（陰極）とした。

カソード（陰極）は、陰極前駆体の分散液塗布膜が触媒層における反応層；ゲル塗布膜が触媒層におけるカチオン供給層；カーボンペーパーをガス拡散層として有する。

[0110] [固体電解質形電解装置の製造]

上述したカソードに、基材として芳香環を主鎖に有し、側鎖として第四級アンモニウム基が主鎖に結合しているフッ素系樹脂（塩基点密度は2.8mol/cm³）を用いたイオン交換膜と、酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（Dioxide Materials社製）とを貼り合わせ、イオン交換膜－電極接合体とした。

アノード（陽極）は電解液槽に接する構造とし、電解液は純水とした。

[0111] [実施例7]

実施例6の固体電解質形電解装置の製造工程中、ゲル塗布膜形成において、炭酸水素カリウム塩を炭酸水素ナトリウム塩に変更した他は実施例6と同様にして、実施例7の固体電解質形電解装置を製造した。

[0112] [実施例8]

実施例6の固体電解質形電解装置の製造工程中、ゲル塗布膜形成において、炭酸水素カリウム塩を炭酸セシウム塩に変更した他は実施例6と同様にして、実施例8の固体電解質形電解装置を製造した。

[0113] [比較例4]

実施例 6 の固体電解質形電解装置の製造において、ゲル塗布膜形成に用いた炭酸水素カリウム塩を混合しなかった他は実施例 6 と同様にして、比較例 4 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0114] [実施例 9]

[陰極の製造]

ビーカー内において、100 mL のエタノールに、一次粒子径が 30 nm のカーボンプラック（本実施形態に係る炭素含有担体）0.1 g を混合し、得られたエタノール分散液に超音波超音波を 10 分間照射した。その後、10 kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に分散液を 10 分間静置した。その後、0.1 mol/L の AgNO_3 溶液 11.7 mL と 2.3 mol/L のホスフィン酸ナトリウム溶液 1 mL を混合し、15℃で 16 時間の攪拌を行うことで硝酸銀を還元した。反応終了後、得られたスラリーを蒸留水で洗浄し、遠心分離機により固形物を回収し、固形物を 60℃で一晩真空乾燥し、Ag 粒子が担持された触媒粉末（本実施形態に係る触媒 B）を得た。

得られた触媒は、Ag 粒子を触媒源として担持するカーボンプラックであり、Ag 粒子が担持されていないカーボンプラック 100 質量部に対し、担持される Ag 粒子の質量が 40 質量部である。

なお、カーボンプラックの一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定によって求めた。

[0115] 得られた触媒粉末 43 mg をエタノールに分散し、分散液に対して、陰イオン交換樹脂〔XC-1（Dioxide Materials 社製）〕12 mg をバインダーとして混合した。混合後、分散液に超音波照射を 10 分行い、10 kPa（絶対圧）の減圧環境の真空室内に 10 分間暴露した。スプレーコーターを用いて、カーボンペーパー（ガス拡散層）上に乾燥時担持量が 2～3 mg/cm² となるよう分散液を塗布し、陰極前駆体とした。

[0116] 90℃に加熱した 0.2 g/L のアガロース水溶液中に、濃度が 0.5 mol/L となるよう炭酸セシウム塩を混合し、その後、冷却してゲル状の固形物を得た。得られた固形物をメノウ乳鉢で粉砕し、製造した陰極前駆体の

分散液塗布膜側表面に $50 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の担持量で塗布してゲル塗布膜を形成し、カソード（陰極）とした。

カソード（陰極）は、陰極前駆体の分散液塗布膜が触媒層における反応層；ゲル塗布膜が触媒層におけるカチオン供給層；カーボンペーパーをガス拡散層として有する。

[0117] [固体電解質形電解装置の製造]

上述したカソードに、Dioxide Materials 社製、商品名「X37-50 grade 60」（ポリスチレンを主鎖とし、側鎖にイミダゾリウム系のイオン交換基を有するイオン交換膜）と、酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（Dioxide Materials 社製）とを貼り合わせ、イオン交換膜－電極接合体とした。

アノード（陽極）は電解液槽に接する構造とし、電解液は純水とした。

[0118] [比較例 5]

実施例 9 の固体電解質形電解装置の製造工程中、ゲル塗布膜形成において炭酸セシウム塩を混合しなかった他は実施例 9 と同様にして、比較例 5 の固体電解質形電解装置を製造した。

[0119] <固体電解質形電解装置の評価方法>

実施例 6～9 及び比較例 4～5 の各固体電解質形電解装置を用いて、純 CO_2 を陰極に供給し、 90°C にセルを加温した条件下、陰極の印加電位を陽極に対して -2.6 V として、 CO_2 を電気分解し、 CO を生成する際の CO 生成電流密度 [mA / cm^2]、 CO 選択率 [%] を測定した。また、陰極近傍における塩の析出の有無を目視で確認した。

結果を表 4～5 に示す。

なお、触媒種が Ni である系（実施例 6～8 及び比較例 4）の結果を表 4 に；触媒種が Ag である系（実施例 9 及び比較例 5）の結果を表 5 に示した。

[0120]

[表4]

表 4

	触媒	カチオン 供給層成分	電解液	電解評価結果		
				CO生成電流密度 (mA/cm ²)	CO選択率	塩の析出
実施例6	Ni	KHCO ₃	純水	20	85%	なし
実施例7	Ni	NaHCO ₃	純水	20	73%	なし
実施例8	Ni	CS ₂ CO ₃	純水	55	86%	なし
比較例4	Ni	なし	純水	1未満	8%	なし

[0121] 表4からわかるように、触媒層における反応層にアルカリ金属イオンが含まれていなくても、反応層に、アルカリ金属イオンを含むカチオン供給層が積層されることで、電解液に純水を用いた場合でも70%以上の高CO選択率を得られることが確認された。また、CO生成電流密度も、実施例6～8は比較例4より高く、電解効率に優れることがわかる。

[0122] [表5]

表 5

	触媒	カチオン 供給層成分	電解液	電解評価結果		
				CO生成電流密度 (mA/cm ²)	CO選択率	塩の析出
実施例9	Ag	CS ₂ CO ₃	純水	20	81%	なし
比較例5	Ag	なし	純水	1未満	19%	なし

[0123] 表5からわかるように、Ag触媒を用いた場合でも同様に高CO選択率が確認された。また、触媒層における反応層の分散媒であるアイオノマーとして陰イオン交換樹脂を用いた本実験でも効果が確認されたことから、カチオン供給が陽イオン交換樹脂ではなくカチオン供給層から直接行われていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0124] 本実施形態によれば、固体電解質形電解装置に対して、例えば工場より排出された CO_2 ガスを原料として、電圧印加部への太陽電池等の再生可能エネルギーを利用することで、所望の生成割合による少なくとも CO と H_2 を含有した合成ガスを生成することができる。このようにして生成された合成ガスは、F T 合成（Fischer-Tropsch 合成）、メタネーション等の手法により燃料基材、化学品原料等を生成することができる。

符号の説明

- [0125] 1 0 ガス拡散層
 2 0 二酸化炭素還元電極用触媒層
 2 1 反応層
 2 2 アルカリ金属イオン及び高分子材を含む層（カチオン供給層）
 2 3 触媒
 2 4 アルカリ金属イオン及び高分子材
 3 0 固体電解質（イオン交換膜）
 4 0 アノード（陽極）
 5 0 イオン交換膜－電極接合体
 1 0 0 カソード集電板
 2 0 0 カソード（陰極）
 3 0 0 固体電解質（イオン交換膜）
 4 0 0 アノード（陽極）
 5 0 0 アノード集電板
 6 0 0 電解液
 7 0 0 電圧印加部
 8 0 0 固体電解質形電解装置

請求の範囲

- [請求項1] 触媒と、アルカリ金属イオンと、前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材とを含有する二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項2] 前記触媒及び前記アルカリ金属イオンが、前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材中に分散され、一体となっている請求項1に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項3] 前記二酸化炭素還元電極用触媒層は、前記触媒を含む反応層と、前記アルカリ金属イオン及び前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含む層とを有する請求項1に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項4] 前記触媒を含む反応層と、前記アルカリ金属イオン及び前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材を含む層とが一体に設けられる請求項3に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項5] 前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、陽イオン交換樹脂を含む請求項1又は2に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項6] 前記アルカリ金属イオンを放出可能な高分子材は、高分子ゲルを含む請求項1、3又は4のいずれか1項に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。
- [請求項7] 前記触媒が、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マンガンイオン、モリブデンイオン、及びアルミニウムイオンからなる群より選ばれる金属イオンと、窒素含有化合物と、炭素含有担体とを有する触媒A；及び、金、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロム、パラジウム、スズ、マンガン、アルミニウム、インジウム、ビスマス、モリブデン、及び窒化炭素からなる群より選ばれる無機微粒子；または、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれる金属若しくは該金属のイオンに配位子が配位した金属錯体と、炭素含有担体とを有する触媒Bからなる群より選択される1つ以上を含む

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素還元電極用触媒層と、ガス拡散層とを有するカソード。

[請求項9] 請求項 8 に記載のカソードと、固体電解質と、アノードとを有するイオン交換膜－電極接合体。

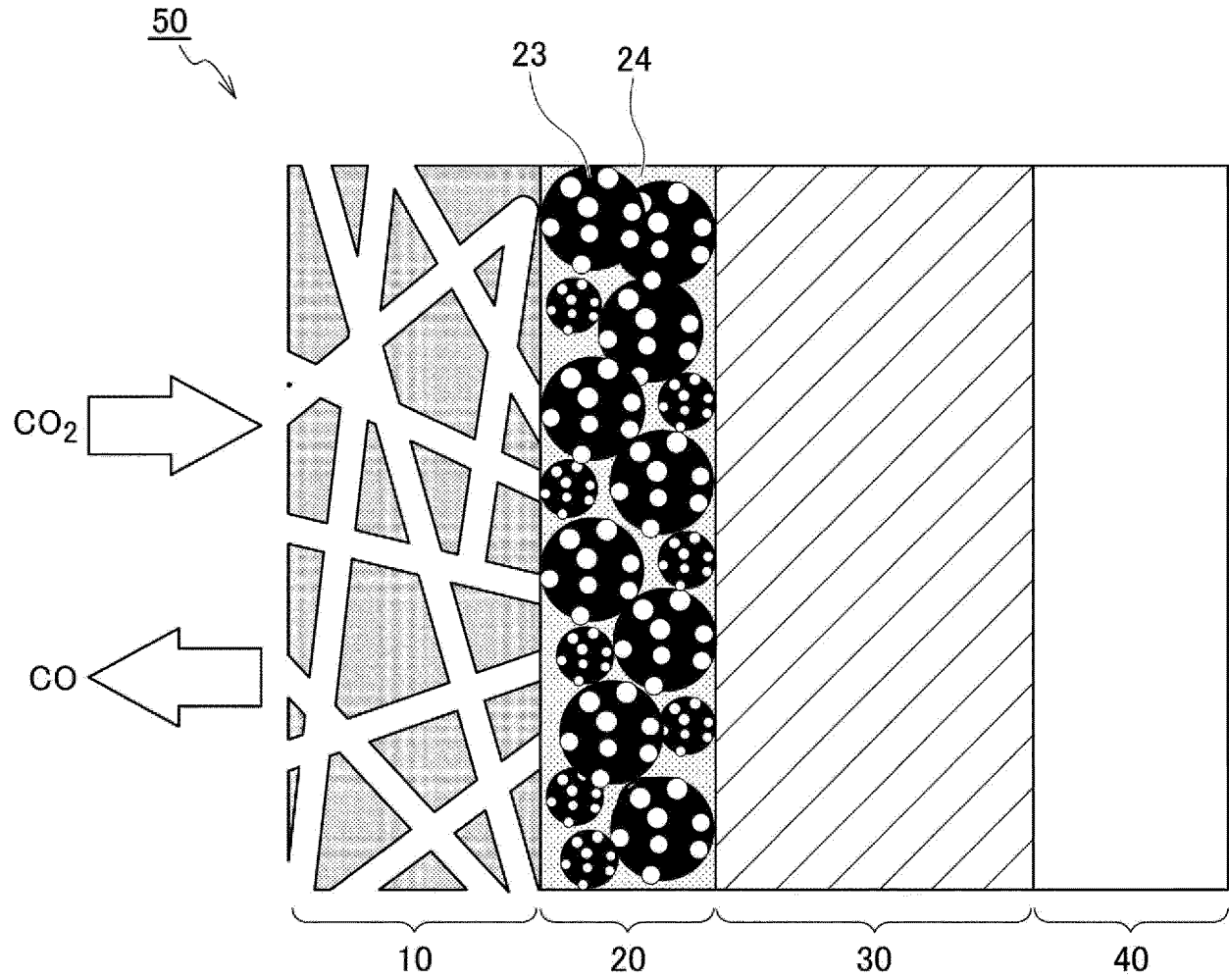
[請求項10] 前記固体電解質が、陰イオン交換膜である請求項 9 に記載のイオン交換膜－電極接合体。

[請求項11] 請求項 8 に記載のカソードと、
前記カソードと一対の電極を構成するアノードと、
前記カソードと前記アノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、
前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する電圧印加部とを有する固体電解質形電解装置。

[請求項12] 更に、前記アノードに接する電解液を有し、前記電解液が純水である請求項 11 に記載の固体電解質形電解装置。

[請求項13] 前記固体電解質が、陰イオン交換膜である請求項 11 又は 12 に記載の固体電解質形電解装置。

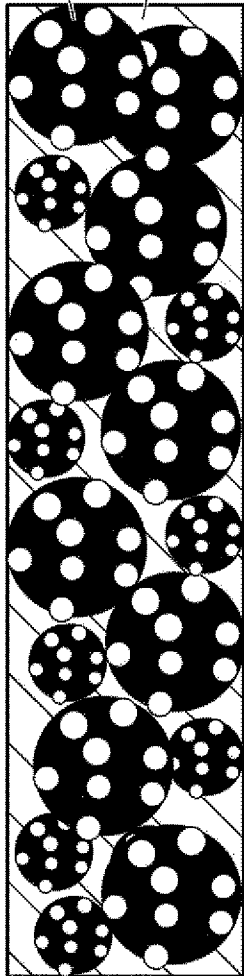
[図1]



[図2]

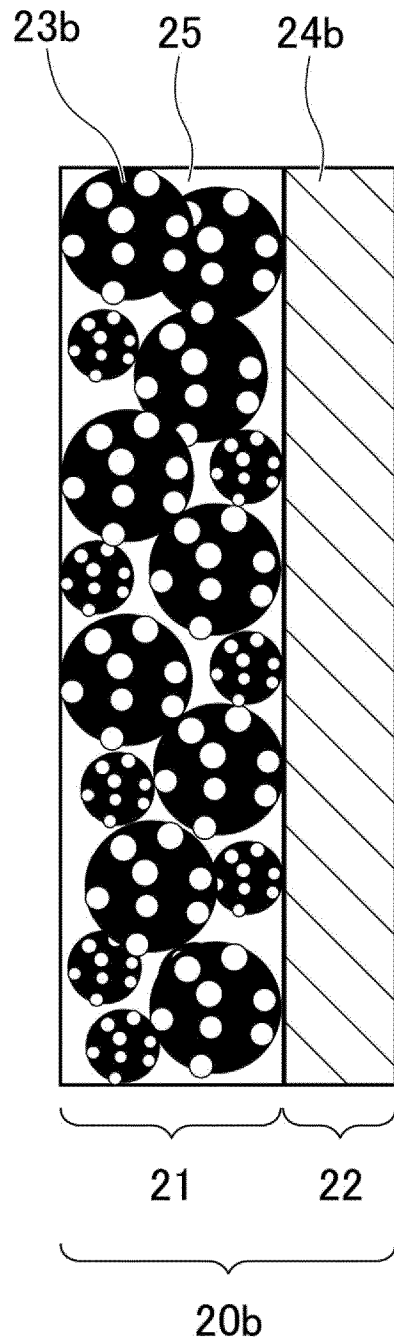
23a

24a

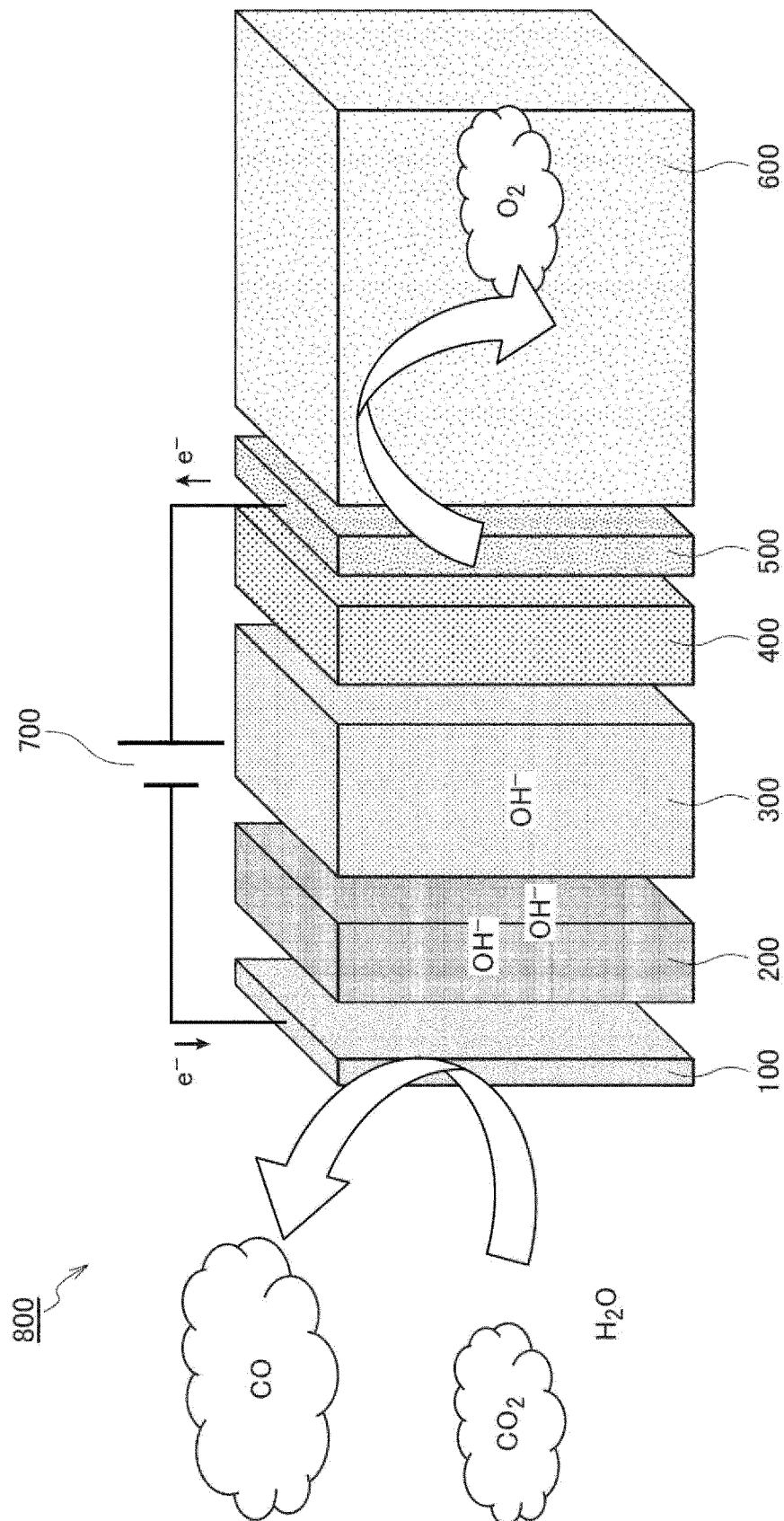


20a

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/036307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 11/091**(2021.01)i; **C25B 1/23**(2021.01)i; **C25B 11/054**(2021.01)i

FI: C25B11/091; C25B1/23; C25B11/054

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)

B01J23/00-23/96;B01J31/00-31/40;B01J35/00-35/12;C01B32/40;C25B1/00-15/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus;JST7580

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/184905 A2 (TOTALENERGIES ONTECH) 09 September 2022 (2022-09-09)	1-5, 7-13
A	claims 1, 3-4, 15, paragraph [0254]	6
A	CN 111359651 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 03 July 2020 (2020-07-03)	1-13
A	JP 2022-510842 A (OPUS 12, INCORPORATED) 28 January 2022 (2022-01-28)	1-13

☐ 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

06 December 2023

Date of mailing of the international search report

19 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/036307

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/184905	A2	09 September 2022	(Family: none)	
CN	111359651	A	03 July 2020	(Family: none)	
JP	2022-510842	A	28 January 2022	US 2020/0240023	A1
				WO 2020/112919	A1
				EP 3887578	A1
				CN 113227457	A
				KR 10-2021-0108387	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 11/091(2021.01)i; C25B 1/23(2021.01)i; C25B 11/054(2021.01)i FI: C25B11/091; C25B1/23; C25B11/054										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J23/00-23/96; B01J31/00-31/40; B01J35/00-35/12; C01B32/40; C25B1/00-15/08										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus; JST7580										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2022/184905 A2 (TOTAL ENERGIES ONTECH) 09.09.2022 (2022-09-09) 請求項1, 3-4, 15, 段落[0254]	1-5, 7-13								
A		6								
A	CN 111359651 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 03.07.2020 (2020-07-03)	1-13								
A	JP 2022-510842 A (オプスー 1 2 インコーポレイテッド) 28.01.2022 (2022-01-28)	1-13								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 06.12.2023		国際調査報告の発送日 19.12.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 瀧口 博史 4E 1965 電話番号 03-3581-1101 内線 3425								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/036307

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/184905	A2	09.09.2022	(ファミリーなし)			
CN	111359651	A	03.07.2020	(ファミリーなし)			
JP	2022-510842	A	28.01.2022	US	2020/0240023	A1	
				WO	2020/112919	A1	
				EP	3887578	A1	
				CN	113227457	A	
				KR	10-2021-0108387	A	