

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成26年8月21日(2014.8.21)

【公表番号】特表2013-525088(P2013-525088A)
 【公表日】平成25年6月20日(2013.6.20)
 【年通号数】公開・登録公報2013-032
 【出願番号】特願2013-501536(P2013-501536)
 【国際特許分類】

B 0 1 J 31/28 (2006.01)
B 0 1 J 37/34 (2006.01)
B 0 1 J 31/38 (2006.01)
C 0 1 B 31/18 (2006.01)
H 0 1 M 4/90 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 31/28 M
 B 0 1 J 37/34
 B 0 1 J 31/38 M
 C 0 1 B 31/18 A
 H 0 1 M 4/90 M
 H 0 1 M 4/90 B

【手続補正書】

【提出日】平成26年7月2日(2014.7.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化炭素(CO_2)を1種以上の反応生成物に転換する少なくとも1種の触媒活性元素、及びそれとは別個の成分として少なくとも1種の助触媒を含む、触媒混合物であって、

前記触媒活性元素は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce、及びNdの1種以上を含み、

前記助触媒は、有機分子又は有機分子の混合物である、触媒混合物、

ここで、ある物質Sが、触媒活性元素Mにより触媒される反応Rの助触媒であるかどうかは、以下を含む試験で決定する：

作用電極、対電極、及び参照電極を含む3電極電気化学セルに、反応Rを行うのに適切な電解質Eを満たすこと；

前記触媒活性元素Mを、前記作用電極に保持させ、かつ前記対電極を取付けること；

前記参照電極を用いて、電解質E中の可逆水素電極(RHE)電位を測定すること；

反応Rの反応物を前記セルに充填すること；

反応Rについてのサイクリックボルタンメトリーを測定して、反応Rに関連するピークの電位を特定すること；

RHEと反応Rに関連するピークの開始電位の差 V_1 を計算すること；

RHE と反応 R に関連するピークの最大電位の差 V_{1A} を計算すること；
0.0001 ~ 99.9999 重量% の前記物質 S を前記電解質 E に加えること；
RHE 電位を、前記物質 S を加えた電解質 E 中で測定すること；
前記物質 S を加えた状態で、反応 R のサイクリックボルタンメトリーを再度測定すること；

RHE と反応 R に関連するピークの開始電位の差 V_2 を計算すること；
RHE と反応 R に関連するピークの最大電位の差 V_{2A} を計算すること；
0.0001 ~ 99.9999 % の物質 S の任意の濃度で、 $V_2 < V_1$ 又は $V_{2A} < V_{1A}$ かどうかを決定すること、

複数の濃度で $V_2 < V_1$ 又は $V_{2A} < V_{1A}$ である場合、物質 S が、反応 R の助触媒である。

【請求項 2】

電気エネルギーを適用した場合に、過電圧の低下 ($V_1 - V_2$) を少なくとも 0.5 V として、 CO_2 を、反応 R の少なくとも 1 種の反応生成物に電気化学的に転換することができる、請求項 1 に記載の触媒混合物、ただし、反応 R は光電気化学反応ではない。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の反応生成物は、以下の少なくとも 1 種を含む、請求項 2 に記載の触媒混合物： CO 、 HCO^- 、 H_2CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CH_3CH_2OH 、 CH_3COO^- 、 CH_3COOH 、 C_2H_6 、 $(COOH)_2$ 、及び $(COO^-)_2$ 。

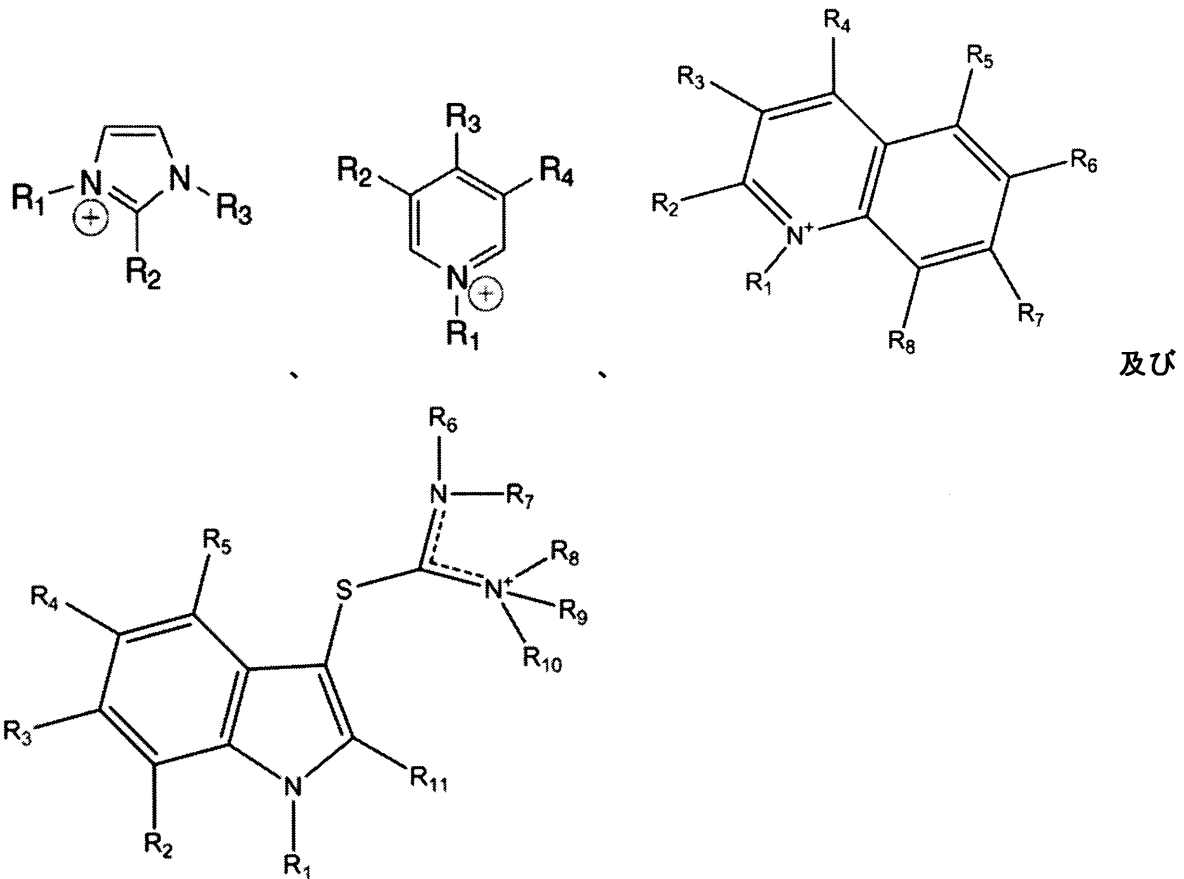
【請求項 4】

前記助触媒は、有機カチオン及び有機アニオンの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒混合物。

【請求項 5】

前記有機カチオンが、次の式のイミダゾリウム、ピリジニウム、プロプリイソキノリニウム (propulisoquinolinium) 及びチウロニウムからなる群より選択される、請求項 4 に記載の触媒混合物：

【化 1】



(式中、イミダゾリウムに関しては、 R_1 及び R_3 は、OH 及び少なくとも 1 つの炭素原子を含む任意のリガンドからなる群より独立して選択され、かつ R_2 は、H、OH 及び少なくとも 1 つの炭素原子を含む任意のリガンドからなる群より独立して選択され；ピリジニウム、プロプリソキノリニウム及びチウロニウムに関しては、 R_1 は、OH 及び少なくとも 1 つの炭素原子を含む任意のリガンドからなる群より独立して選択され、 $R_2 \sim R_{11}$ は、H、OH 及び少なくとも 1 つの炭素原子を含む任意のリガンドからなる群より独立して選択される)。

【請求項 6】

前記助触媒が、ホスフィン類、イミダゾニウム類(ただし、芳香環の水素原子部分に結合する窒素原子を含むイミダゾニウム類を除く)、ピリジニウム類(ただし、芳香環の水素原子部分に結合する窒素原子を含むイミダゾニウム類を除く)、ピロリジニウム類、ホスホニウム類、スルホニウム類、プロリナート類、メチオニナート類、及びコリン類の少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の触媒混合物。

【請求項 7】

前記助触媒は、1-エチル-3-メチルイミダゾニウムカチオン類を含む、請求項 6 に記載の触媒混合物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒混合物を含み、前記触媒活性元素が電極の少なくとも一部を構成する、電気化学セル、CO₂ センサー、又は燃料電池である電気化学的装置。

【請求項 9】

以下の工程を含む、化学反応生成物の製造方法：

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒活性元素及び助触媒を組み合わせる工程、ここで前記触媒活性元素は、電気化学セルの電極の少なくとも一部を構成する；及び電気エネルギーを加えて、反応物を電気化学的に前記反応生成物に転換する工程。

【請求項 10】

前記助触媒は、前記触媒活性元素を構成しない、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

以下の工程を含む、化学反応生成物を製造するための電気化学的方法：

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの触媒活性元素を含む、少なくとも 1 つの電極を有する電気化学的装置を与える工程；

反応物の存在下で、前記触媒活性元素を、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の前記助触媒を組み合わせる工程、ここで前記触媒活性元素は、電気化学セルの電極の少なくとも一部を構成する；及び

前記少なくとも 1 つの電極に電気エネルギーを加えて、反応 R を行って、前記反応物を電気化学的に前記反応生成物に転換する工程、ただし、反応 R は光電気化学には行われない。

【請求項 12】

前記反応物が CO_2 である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

アノード及びカソードを含む、電気化学的装置であって、

前記カソードが、カソード電位を有し、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、C、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce、及びNdからなる群より選択される少なくとも 1 つの触媒活性元素を含み、かつ二酸化炭素 (CO_2) 及び助触媒を含む電解質と接触し、前記助触媒は、ホスフィン類、イミダゾニウム類、ピリジニウム類、ピロリジニウム類、ホスホニウム類、スルホニウム類、プロリナート類、メチオニナート類及びコリン、塩化コリン、臭化コリン、及びヨウ化コリンの少なくとも 1 種を含み、

前記助触媒が、5員又は6員の芳香環を含む場合、全ての環窒素原子は非水素原子のみに結合し、

電気エネルギーを適用して、前記アノードと前記カソードとの間に電位差を与えた際に、前記カソード電位が、標準水素電極 (SHE) に対して -0.9V 以上の場合に、この電気化学的装置は、 CO_2 の少なくとも一部を、反応生成物に転換し、この転換は、光電気化学的に行われるものではなく、

前記反応生成物が、 CO 、 HCO^- 、 H_2CO 、 $(\text{HCO}_2)^-$ 、 H_2CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COO^- 、 CH_3COOH 、 C_2H_6 、 $(\text{COOH})_2$ 、及び $(\text{COO}^-)_2$ からなる群より選択される、

電気化学的装置。

【請求項 14】

前記反応生成物が、 CO 、 H_2CO_2 、及び $(\text{HCO}_2)^-$ からなる群より選択される、請求項 13 に記載の装置。

【請求項 15】

ある物質 S が、触媒活性元素 M により触媒される反応 R の助触媒であるかどうかを、以下を含む試験で決定する、請求項 13 又は 14 に記載の装置：

作用電極、対電極、及び参照電極を含む 3 電極電気化学セルに、反応 R を行うのに適切な電解質 E を満たすこと；

前記触媒活性元素 M を、前記作用電極に保持させ、かつ前記対電極を取付けること；

前記参照電極を用いて、電解質 E 中の可逆水素電極 (RHE) 電位を測定すること；

反応 R の反応物を前記セルに充填すること；

反応 R についてのサイクリックボルタンメトリーを測定して、反応 R に関連するピー

クの電位を特定すること；

R H E と反応 R に関連するピークの開始電位の差 V_1 を計算すること；

R H E と反応 R に関連するピークの最大電位の差 $V_1 A$ を計算すること；

0 . 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 9 重量 % の前記物質 S を前記電解質 E に加えること；

R H E 電位を、前記物質 S を加えた電解質 E 中で測定すること；

前記物質 S を加えた状態で、反応 R のサイクリックボルタンメトリーを再度測定すること；

R H E と反応 R に関連するピークの開始電位の差 V_2 を計算すること；

R H E と反応 R に関連するピークの最大電位の差 $V_2 A$ を計算すること；

0 . 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 9 % の物質 S の任意の濃度で、 $V_2 < V_1$ 又は $V_2 A < V_1 A$ かどうかを決定すること、

複数の濃度で $V_2 < V_1$ 又は $V_2 A < V_1 A$ である場合、物質 S が、反応 R の助触媒である。

【請求項 1 6】

反応 R に関して添加する前記助触媒が、少なくとも 0 . 5 V の過電圧の低下 ($V_1 - V_2$) をもたらず、請求項 1 5 に記載の装置。

【請求項 1 7】

前記反応生成物が、 H_2CO_2 又は $(HCO_2)^-$ であり、かつ前記助触媒が、コリン又はイミダゾリウム類を含む、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 8】

前記カソード電位が標準水素電極 (S H E) に対して - 0 . 6 V 以下の場合に、 CO_2 の少なくとも一部を反応生成物に転換させることができる、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 1 9】

前記反応生成物が、一酸化炭素 (CO) であり、かつ標準水素電極に対してカソード電位が - 0 . 4 V 以下である場合に、 CO_2 の少なくとも一部が CO に転換する、請求項 1 3 に記載の装置。

【請求項 2 0】

前記カソードと接触している前記電解質が、有機カチオンを含む前記助触媒及び水を含み、かつ前記電解質に無機カチオンが添加されていない、請求項 1 3 に記載の装置。