

(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
2019年9月19日(19.09.2019)



(10) 国際公開番号

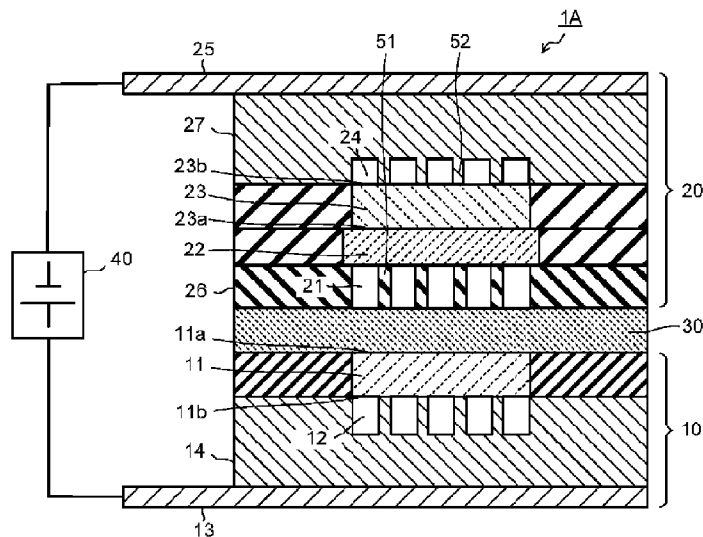
WO 2019/176142 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033311
- (22) 国際出願日: 2018年9月7日(07.09.2018)
- (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 2018-049896 2018年3月16日(16.03.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 工藤 由紀(KUDO Yuki); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 小野 昭彦(ONO Akihiko);

〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 山際 正和(YAMAGIWA Masakazu); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 北川 良太(KITAGAWA Ryota); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 田村 淳(TAMURA Jun); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 菅野 義経(SUGANO Yoshitsune); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 元茂 朝日(MOTOSHIGE Asahi); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 御子柴 智(MIKOSHIBA Satoshi); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP).

(54) Title: CARBON DIOXIDE ELECTROLYSIS CELL AND ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素の電解セルと電解装置



(57) Abstract: A carbon dioxide electrolysis cell 1 of one embodiment is provided with: an anode unit 10 which comprises an anode 11 that generates oxygen by oxidizing water or hydroxide ions, and an anode solution flow path 12 that supplies an anode solution to the anode 11; a cathode unit 20 which comprises a cathode 23 that generates a carbon compound through chemical reduction of carbon dioxide, a cathode solution flow path 21 that supplies a cathode solution to the cathode 23, and a liquid passing member 22 that is disposed between the cathode 23 and the cathode solution flow path 21, and that has a cavity that enables the cathode solution to pass while retaining the same; and a separator 30 that separates the anode unit 10 from the cathode unit 20.

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010047
東京都千代田区内神田一丁目 1 8 番 1 4
号 ヨシザワビル 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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 実施形態の二酸化炭素の電解セル 1 は、水または水酸化物イオンを酸化して酸素を生成するアノード 1 1 と、アノード 1 1 にアノード溶液を供給するアノード溶液流路 1 2 とを備えるアノード部 1 0 と、二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するカソード 2 3 と、カソード 2 3 にカソード溶液を供給するカソード溶液流路 2 1 と、カソード 2 3 とカソード溶液流路 2 1 との間に配置され、カソード溶液を保持しつつ通過させることが可能な空隙を有する液体通過部材 2 2 とを備えるカソード部 2 0 と、アノード部 1 0 とカソード部 2 0 とを分離するセパレータ 3 0 とを具備する。

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素の電解セルと電解装置

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、二酸化炭素の電解セルと電解装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、石油や石炭といった化石燃料の枯渇が懸念され、持続的に利用できる再生可能エネルギーへの期待が高まっている。再生可能エネルギーとしては、太陽電池や風力発電等が挙げられる。これらは発電量が天候や自然状況に依存するため、電力の安定供給が難しいという課題を有している。そのため、再生可能エネルギーで発生させた電力を蓄電池に貯蔵し、電力を安定化させることが試みられている。しかし、電力を貯蔵する場合、蓄電池にコストを要したり、また蓄電時にロスが発生するといった問題がある。

[0003] このような点に対して、再生可能エネルギーで発生させた電力を用いて水電解を行い、水から水素 (H_2) を製造したり、あるいは二酸化炭素 (CO_2) を電気化学的に還元し、一酸化炭素 (CO)、ギ酸 ($HCOOH$)、メタノール (CH_3OH)、メタン (CH_4)、酢酸 (CH_3COOH)、エタノール (C_2H_5OH)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4) 等の炭素化合物のような化学物質（化学エネルギー）に変換する技術が注目されている。これらの化学物質をボンベやタンクに貯蔵する場合、電力（電気エネルギー）を蓄電池に貯蔵する場合に比べて、エネルギーの貯蔵コストを低減することができ、また貯蔵ロスも少ないという利点がある。

[0004] 二酸化炭素の電解セルとしては、カソード溶液および CO_2 ガスと接触するカソードと、アノード溶液と接触するアノードと、カソードとアノードとを分離するセパレータとを備える構造が検討されている。カソードは、例えば触媒層とガス拡散層とを有し、触媒層にカソード溶液を接触させると共に、ガス拡散層に CO_2 ガスを接触させる。カソード溶液を供給する溶液流路は、例えばセパレータとカソードとの間に配置される。 CO_2 ガスを供給するガス

流路は、カソードの溶液流路と接する面とは反対側の面に沿って配置される。このような電解セルを備える電解装置を用いて、カソードとアノードとの間に定電流を流し、 CO_2 から CO を生成する反応等を実施した際に、カソード溶液と CO_2 ガスの供給量や圧力等の条件によっては、 CO_2 ガスがカソードを通過してカソード溶液流路に侵入するといった不具合が生じる場合がある。カソード溶液流路に CO_2 ガスが侵入すると、溶液抵抗の増加を引き起こし、セル電圧が変動するおそれがある。

[0005] 二酸化炭素の電解セルとして、例えばアニオン交換膜をカソードに密着させた構造が検討されている。アニオン交換膜は CO_2 ガスのカソード溶液流路への侵入を抑制する。このようなセル構造は、 CO_2 から CO やエチレンといったガス成分を生成する場合に適している。また、アニオン交換膜を透過する、ギ酸イオンや酢酸イオン等のアニオンを生成する場合にも適用できる。しかしながら、メタノールやエタノールといった、イオンではない液体成分を生成した場合、それらの液体成分はイオン交換膜を透過しにくいため、液体成分をアニオン交換膜を介してカソード溶液流路に取り出すことが困難となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-112001号公報

特許文献2：特表2013-521555号公報

発明の概要

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、 CO_2 ガス等のガス成分のカソード溶液流路への侵入を抑制すると共に、メタノールやエタノール等の液体成分のカソード溶液流路への取り出しを可能にした二酸化炭素の電解セルと電解装置を提供することにある。

[0008] 実施形態の二酸化炭素の電解セルは、水または水酸化物イオンを酸化して酸素を生成するアノードと、前記アノードにアノード溶液を供給するアノード溶液流路とを備えるアノード部と、二酸化炭素を還元して炭素化合物を生

成するカソードと、前記カソードにカソード溶液を供給するカソード溶液流路と、前記カソードに二酸化炭素を供給するガス流路と、前記カソードと前記カソード溶液流路との間に配置され、前記カソード溶液を保持しつつ通過させることが可能な空隙を有する液体通過部材とを備えるカソード部と、前記アノード部と前記カソード部とを分離するセパレータとを具備する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1の実施形態の電解セルを示す断面図である。

[図2]実施形態の電解セルにおけるカソードの一例を示す図である。

[図3]実施形態の電解セルにおけるカソードの他の例を示す図である。

[図4]第1の実施形態の電解セルにおけるCO₂ガス流路、カソード、液体通過部材、およびカソード溶液流路を示す図である。

[図5]第2の実施形態の電解セルを示す断面図である。

[図6]第3の実施形態の電解セルを示す断面図である。

[図7]第4の実施形態の電解セルを示す断面図である。

[図8]実施例の二酸化炭素電解装置の構成を示す図である。

[図9]実施例1の二酸化炭素電解装置におけるセル電圧の時間変化を示す図である。

[図10]比較例1の二酸化炭素電解装置におけるセル電圧の時間変化を示す図である。

[図11]実施例1および比較例1の二酸化炭素電解装置におけるセル電圧の変動幅を示す図である。

[図12]実施例1および比較例1の二酸化炭素電解装置におけるエチレンのファラデー効率の時間変化を示す図である。

[図13]実施例1および比較例1の二酸化炭素電解装置におけるカソード溶液中のエタノール濃度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態の二酸化炭素の電解セルおよび電解装置について、図面を参照して説明する。各実施形態において、実質的に同一の構成部位には同一

の符号を付し、その説明を一部省略する場合がある。図面は模式的なものであり、厚さと平面寸法との関係、各部の厚さの比率等は現実のものとは異なる場合がある。

[0011] (第1の実施形態)

図1は第1の実施形態による二酸化炭素の電解セル1の構成を示す断面図である。図1に示す二酸化炭素の電解セル1Aは、アノード部10とカソード部20とセパレータ30とを具備している。アノード部10は、アノード11、アノード溶液流路12、およびアノード集電板13を備えている。カソード部20は、カソード溶液流路21、液体通過部材22、カソード23、CO₂ガス流路24、およびカソード集電板25を備えている。セパレータ30は、アノード部10とカソード部20とを分離するように配置されている。電解セル1Aは、図示しない一对の支持板で挟み込まれ、さらにボルト等で締め付けられている。図1において、符号40はアノード11およびカソード23に電流を流す電源である。電解セル1Aおよび電源40は、実施形態の二酸化炭素の電解装置を構成している。電源40は、通常の商用電源や電池等に限られるものではなく、太陽電池や風力発電等の再生可能エネルギーで発生させた電力を供給するものであってもよい。

[0012] アノード11は、アノード溶液中の水(H₂O)の酸化反応を生起し、酸素(O₂)や水素イオン(H⁺)を生成する、もしくはカソード部20で生じた水酸化物イオン(OH⁻)の酸化反応を生起し、酸素(O₂)や水(H₂O)を生成する電極(酸化電極)である。アノード11は、セパレータ30と接する第1の面11aと、アノード溶液流路12に面する第2の面11bとを有している。アノード11の第1の面11aは、セパレータ30と密着している。アノード溶液流路12は、アノード11にアノード溶液を供給するものであり、第1の流路板14に設けられたピット(溝部/凹部)により構成されている。第1の流路板14には、図示を省略した溶液導入口と溶液導出口とが接続されており、これら溶液導入口および溶液導出口を介して、図示しないポンプによりアノード溶液が導入および排出される。アノード溶液は、

アノード１１と接するようにアノード溶液流路１２内を流通する。アノード集電板１３は、アノード溶液流路１２を構成する第１の流路板１４のアノード１１とは反対側の面と電氣的に接している。

[0013] アノード１１は、水（ H_2O ）を酸化して酸素や水素イオンを生成する、もしくは水酸化物イオン（ OH^- ）を酸化して水や酸素を生成することが可能で、そのような反応の過電圧を減少させることが可能な触媒材料（アノード触媒材料）で主として構成されることが好ましい。そのような触媒材料としては、白金（ Pt ）、パラジウム（ Pd ）、ニッケル（ Ni ）等の金属、それらの金属を含む合金や金属間化合物、酸化マンガン（ $\text{Mn}-\text{O}$ ）、酸化イリジウム（ $\text{Ir}-\text{O}$ ）、酸化ニッケル（ $\text{Ni}-\text{O}$ ）、酸化コバルト（ $\text{Co}-\text{O}$ ）、酸化鉄（ $\text{Fe}-\text{O}$ ）、酸化スズ（ $\text{Sn}-\text{O}$ ）、酸化インジウム（ $\text{In}-\text{O}$ ）、酸化ルテニウム（ $\text{Ru}-\text{O}$ ）、酸化リチウム（ $\text{Li}-\text{O}$ ）、酸化ランタン（ $\text{La}-\text{O}$ ）等の二元系金属酸化物、 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{La}-\text{Co}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{La}-\text{O}$ 、 $\text{Sr}-\text{Fe}-\text{O}$ 等の三元系金属酸化物、 $\text{Pb}-\text{Ru}-\text{Ir}-\text{O}$ 、 $\text{La}-\text{Sr}-\text{Co}-\text{O}$ 等の四元系金属酸化物、 Ru 錯体や Fe 錯体等の金属錯体が挙げられる。

[0014] アノード１１は、セパレータ３０とアノード溶液流路１２との間でアノード溶液やイオンを移動させることが可能な構造、例えばメッシュ材、パンチング材、多孔体、金属繊維焼結体等の多孔構造を有する基材を備えている。基材は、チタン（ Ti ）、ニッケル（ Ni ）、鉄（ Fe ）等の金属やこれら金属を少なくとも１つ含む合金（例えば SUS ）等の金属材料、もしくはカーボン材料で構成してもよいし、上述したアノード触媒材料で構成してもよい。アノード触媒材料として酸化物を用いる場合には、上記した金属材料やカーボン材料からなる基材の表面にアノード触媒材料を付着もしくは積層して触媒層を形成することが好ましい。アノード触媒材料は、酸化反応を高める上でナノ粒子、ナノ構造体、ナノワイヤ等を有することが好ましい。ナノ構造体とは、触媒材料の表面にナノスケールの凹凸を形成した構造体である。

[0015] カソード23は、二酸化炭素 (CO_2) の還元反応やそれにより生成される炭素化合物の還元反応を生起し、一酸化炭素 (CO)、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、エチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 等の炭素化合物を生成する電極（還元電極）である。カソード23は、液体通過部材22と接する第1の面23aと、 CO_2 ガス流路24に面する第2の面23bとを有する。カソード溶液流路21は、カソード溶液が液体通過部材22を介してカソード23と接し、かつセパレータ30と接するように、液体通過部材22とセパレータ30との間に配置されている。液体通過部材22は、カソード溶液流路21とカソード23との間に配置されている。 CO_2 ガス流路24は、 CO_2 ガスがカソード23と接するように、カソード23が液体通過部材22と接する面と反対側の面に面している。

[0016] カソード溶液流路21は、第2の流路板26に設けられた開口部により構成されている。第2の流路板26には、図示を省略した溶液導入口と溶液導出口とが接続されており、溶液導入口および溶液導出口を介して、図示しないポンプによりカソード溶液が導入および排出される。カソード溶液は、液体通過部材22を介してカソード23と接すると共に、セパレータ30と接するように、カソード溶液流路21内を流通する。図1に示すように、カソード溶液流路21内に複数のランド（凸部）51を設け、カソード溶液流路21の長さや経路等を調整するようにしてもよい。この場合、複数のランド51を互い違いに設け、カソード溶液流路21を蛇行させることが好ましい。ランド51はカソード溶液流路21の中央付近に機械的な保持と電気的な導通のために設けてもよい。この場合、カソード溶液流路21内のカソード溶液の流通を妨げないように、ランド51はそれより薄いブリッジ部（図示せず）で第2の流路板26に保持されていることが好ましい。

[0017] CO_2 ガス流路24は、第3の流路板27に設けられたピット（溝部／凹部）により構成されている。第3の流路板27には、図示を省略したガス導入口とガス導出口とが接続されており、これらガス導入口およびガス導出口を

介して、図示しない流量コントローラにより CO_2 を含むガス（単に、 CO_2 ガスと呼称する場合もある。）が導入および排出される。 CO_2 を含むガスは、カソード23と接するように、 CO_2 ガス流路24内を流通する。カソード集電板25は、第3の流路板27のカソード23とは反対側の面と電氣的に接している。 CO_2 ガス流路24内には、図1に示すように、ランド（凸部）52を設け、 CO_2 ガス流路24の長さや経路等を調整するようにしてもよい。この場合、ランド52はその長手方向がカソード溶液流路21内のランド51の長手方向と直交するように配置してもよいし、平行するように配置してもよい。セル抵抗を低減するために、 CO_2 ガス流路24内のランド52の数は少ない方が好ましい。

[0018] カソード23は、図2に示すように、ガス拡散層231とその上に設けられたカソード触媒層232とを有する。ガス拡散層231とカソード触媒層232との間には、図3に示すように、ガス拡散層231より緻密な多孔質層233を配置してもよい。ガス拡散層231は CO_2 ガス流路24側に配置され、カソード触媒層232はカソード溶液流路21側に配置される。カソード触媒層232は、触媒ナノ粒子や触媒ナノ構造体を有することが好ましい。カソード溶液流路21とカソード触媒層232との間には、液体通過部材22が配置される。すなわち、カソード溶液流路21内を流れるカソード溶液は、液体通過部材22を介してカソード触媒層232と接するように、液体通過部材22が配置されている。液体通過部材22は、後に詳述するように、カソード溶液のカソード触媒層23との接触を妨げることなく、 CO_2 ガスのカソード溶液流路21内への侵入を抑制すると共に、液状の生成物のカソード溶液流路21への取り出しを可能にするものである。

[0019] ガス拡散層231は、カソード集電板25からカソード23に電流を流すために、電気導電性を有する材料、例えばカーボンペーパーやカーボクロス等により構成される。さらに、カソード触媒層232の触媒近傍におけるカソード溶液と CO_2 ガスとの供給バランスを図るために、ガス拡散層231としてのカーボンペーパーやカーボクロス等には、適度な疎水性を付与す

る処理を施すことが好ましい。疎水性とは水に対する親和性が低い性質である。疎水性を示す材料としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂等のフッ素樹脂が挙げられる。このようなフッ素樹脂をカーボンペーパーやカーボクロス等に含有させることで、導電性を維持しつつ適度な疎水性を付与したガス拡散層231を得ることができる。多孔質層233は、カーボンペーパーやカーボクロスより孔径が小さい多孔質体により構成することが好ましい。

[0020] 上述したように、ガス拡散層231はカーボンペーパーやカーボクロス等の導電性多孔質体にフッ素樹脂のような疎水性を示す材料（疎水性樹脂等）を適度に含浸させた複合体を有することが好ましい。ガス拡散層231におけるフッ素樹脂の含有量は、5～10質量%の範囲であることが好ましい。ここで言うフッ素樹脂の含有量（質量%）とは、ガス拡散層231の全体量に対するフッ素樹脂の質量割合である。ガス拡散層231におけるフッ素樹脂の含有量が10質量%を超えると、ガス拡散層231へのカソード溶液の浸透が不十分となり、カソード溶液とCO₂ガスとの接触効率が低下するおそれがある。ガス拡散層231におけるフッ素樹脂の含有量が5質量%未満であると、ガス拡散層231にカソード溶液が浸透しすぎるおそれがある。いずれの場合にも、触媒近傍におけるカソード溶液とCO₂ガスとの供給バランスが低下しやすくなり、カソード溶液とCO₂ガスとの反応性を十分に高めることができない。

[0021] 図4に示すように、カソード触媒層232ではカソード溶液流路21から液体通過部材22を介してカソード溶液やイオンが供給および排出される。ガス拡散層231では、CO₂ガス流路24からCO₂ガスが供給され、またCO₂ガスの還元反応の生成物が排出される。ガス拡散層231に適度な疎水処理を施しておくことによって、カソード触媒層232には主としてガス拡散によりCO₂ガスが到達する。CO₂の還元反応は、ガス拡散層231とカソード触媒層232との境界近傍で主として生起し、ガス状の生成物はCO₂

ガス流路 24 から主として排出され、液状の生成物は液体通過部材 22 を介してカソード溶液流路 21 から主として排出される。 CO_2 の還元反応を効率よく行うために、カソード触媒層 232 へ CO_2 ガスと反応に必要なイオンおよび H_2O がバランスよく供給および排出されることが好ましい。

[0022] カソード触媒層 232 は、二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成する、また必要に応じてそれにより生成した炭素化合物を還元して炭素化合物を生成することが可能で、そのような反応の過電圧を減少させることが可能な触媒材料（カソード触媒材料）で構成することが好ましい。そのような材料としては、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、マンガン（Mn）、チタン（Ti）、カドミウム（Cd）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、鉛（Pb）、錫（Sn）等の金属、それらの金属を少なくとも 1 つ含む合金や金属間化合物等の金属材料、炭素（C）、グラフェン、CNT（カーボンナノチューブ）、フラーレン、ケッチェンブラック等の炭素材料、Ru 錯体や Re 錯体等の金属錯体が挙げられる。カソード触媒層 232 には、板状、メッシュ状、ワイヤ状、粒子状、多孔質状、薄膜状、島状等の各種形状を適用することができる。

[0023] カソード触媒層 232 を構成するカソード触媒材料は、上記した金属材料のナノ粒子、金属材料のナノ構造体、金属材料のナノワイヤ、もしくは上記した金属材料のナノ粒子がカーボン粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン粒子等の炭素材料に担持された複合体を有することが好ましい。カソード触媒材料として触媒ナノ粒子、触媒ナノ構造、触媒ナノワイヤ、触媒ナノ担持構造等を適用することによって、カソード 23 における二酸化炭素の還元反応の反応効率を高めることができる。

[0024] 液体通過部材 22 は、図 1 や図 4 に示すように、カソード 23 のカソード触媒層 232 とカソード溶液流路 21 との間に配置され、カソード溶液流路 21 から供給されるカソード溶液やイオンを通過させると共に、カソード 23 から僅かに漏れ出す CO_2 ガスの透過をブロックし、カソード溶液流路 21

へのガスの混入を抑制する機能を有する。さらに、液体通過部材 2 2 は、カソード 2 3 で生成されたメタノールやエタノール、ギ酸や酢酸といった液状の生成物（液体成分）をカソード溶液流路 2 1 に通過させ、カソード溶液流路 2 1 に取り出す機能も有している。液体通過部材 2 2 でガス成分の透過を抑制することによって、カソード溶液流路 2 1 にガス成分が混入することによる溶液抵抗の増加、およびそれに基づくセル電圧の変動を抑制することが可能になる。

[0025] 液体通過部材 2 2 は、液体成分を通過させるために、親水性を有することが好ましい。親水性とは、水に対する親和性が高い性質を示す機能である。さらに、液体通過部材 2 2 はガス成分の透過を抑制するために、液体通過部材 2 2 内に液体成分を保持し、液体通過部材 2 2 内に液体成分を充満させることが可能な性質を有することが好ましい。このような点から、液体通過部材 2 2 はカソード溶液のような液体成分を保持しつつ通過させることが可能な空隙を有し、かつ空隙を形成する構成材料が親水性を有することが好ましい。このような液体通過部材 2 2 をカソード触媒層 2 3 2 とカソード溶液流路 2 1 との間に配置し、電解セル 1 A の動作時に液体通過部材 2 2 の空隙内にカソード溶液を充満させることによって、カソード 2 3 からカソード溶液流路 2 1 へのガス成分の透過を抑制することができ、その上でカソード溶液流路 2 1 とカソード 2 3 との間で液体通過部材 2 2 を介してカソード溶液や液状の生成物のような液体成分を通過させることができる。

[0026] 上記したような液体通過部材 2 2 としては、液体成分を通過させることが可能な空隙を有すると共に、親水性材料または親水性処理が施された材料で構成された織布、不織布、多孔質体等が挙げられる。空隙を有する部材の形状は、織布、不織布、多孔質体に限られるものではなく、これら以外の形状を有していてもよい。液体通過部材 2 2 の具体的な構成材料としては、親水性を有するジルコニア繊維の織布や不織布、親水性処理が施されたフッ素樹脂の織布や不織布、親水性処理が施されたフッ素樹脂の多孔質体のような絶縁体、カーボンペーパーやカーボンクロスのような導電体が挙げられる。液

体通過部材 22 は、絶縁体および導電体のいずれであってもよい。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂等が例示される。ジルコニア繊維の織布や不織布に代えて、親水性を有する酸化物繊維の織布や不織布を用いてもよい。カーボンペーパーやカーボンクロスには、必要に応じて親水性処理を施してもよい。

[0027] 液体通過部材 22 は、液体成分を通過させるために、40%以上の空隙率を有することが好ましく、60%以上の空隙率を有することがより好ましく、80%以上の空隙率を有することがさらに好ましい。液体通過部材 22 の空隙率が低すぎると、液体成分の通過性が低下する。ただし、液体通過部材 22 の空隙率が高すぎると、ガス成分をブロックする性質が損なわれるおそれがあるため、液体通過部材 22 の空隙率は90%以下であることが好ましい。液体通過部材 22 の面積は、カソード 23 の面積と同一でもよいが、ガス成分のブロック性を高めるために、カソード 23 の面積より大きいことが好ましい。具体的には、液体通過部材 22 の面積 A に対するカソード 23 の面積 B の比（ A/B ）は 1.2 以上であることが好ましい。

[0028] セパレータ 30 は、アノード 11 とカソード 23 との間でイオンを移動させることができ、かつアノード部 10 とカソード部 20 とを分離することが可能なイオン交換膜等で構成される。ここで、エタノールやメタノールといった、カソード 23 における CO_2 還元反応による生成物がアノード 11 に到達すると、逆反応により CO_2 へ変換され、変換効率が減少してしまう。セパレータ 30 を構成するイオン交換膜は、アルコール成分等のアノード 11 への移動を制限する機能を有する。イオン交換膜としては、例えばナフィオンやフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタやセレミオンのようなアニオン交換膜を使用することができる。ただし、イオン交換膜以外にもアノード 11 とカソード 23 との間でイオンを移動させることが可能な材料であれば、ガラスフィルタ、多孔質高分子膜、多孔質絶縁材料等をセパレータ 30 に適用してもよい。

[0029] 後述するように、カソード溶液として KCl 等による塩化物イオン (Cl^-) のようなハロゲン化物イオンを含む溶液を使用した場合、アノード近傍に Cl^- が到達すると有毒な塩素ガス (Cl_2) が生成するおそれがある。また、カソード溶液に KHCO_3 溶液や K_2CO_3 溶液といった炭酸水素イオン (HCO_3^-) や炭酸イオン (CO_3^{2-}) を含む溶液を用いた場合に、 HCO_3^- や CO_3^{2-} がアノード 11 近傍に達すると、 CO_2 が生成するおそれがある。アノード部 10 から高純度の O_2 ガスを出力させるためには、アノード 11 への Cl^- のようなハロゲン化物イオン、 HCO_3^- や CO_3^{2-} 等のアニオンの移動を抑制するために、セパレータ 30 はイオン交換膜で構成し、特にカチオン透過性を有するカチオン交換膜で構成することが好ましい。

[0030] アノード溶液およびカソード溶液は、少なくとも水 (H_2O) を含む溶液であることが好ましい。二酸化炭素 (CO_2) は、 CO_2 ガス流路 24 から供給されるため、カソード溶液は二酸化炭素 (CO_2) を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。アノード溶液とカソード溶液には、同一の溶液を適用してもよいし、異なる溶液を適用してもよい。アノード溶液およびカソード溶液として用いる H_2O を含む溶液としては、例えば任意の電解質を含む水溶液が挙げられる。電解質を含む水溶液としては、例えば水酸化物イオン (OH^-)、水素イオン (H^+)、カリウムイオン (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、リチウムイオン (Li^+)、セシウムイオン (Cs^+)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、リン酸イオン (PO_4^{2-})、ホウ酸イオン (BO_3^{3-})、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、および炭酸イオン (CO_3^{2-}) から選ばれる少なくとも 1 つのイオンを含む水溶液が挙げられる。

[0031] 溶液の電氣的な抵抗を低減するためには、アノード溶液およびカソード溶液として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等の電解質を高濃度に溶解させたアルカリ溶液を用いることが好ましい。また、 CO_2 の還元反応による炭素化合物として、エタノールやエチレン等の生成効率を高める上で、カソード溶液として塩化カリウムや塩化ナトリウム等の電解質を溶解させたアルカ

リ溶液を用いることが好ましい。さらに、アノード部10から高純度の O_2 ガスを出力させるためには、アノード溶液は Cl^- 等のハロゲン化物イオン、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} を含まないほうが好ましい。前述したように、セパレータ30としてのイオン交換膜にカチオン交換膜を使用することによって、アノード11へのアニオンの移動を抑制できるため、カソード溶液にはハロゲン化物イオン、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} を含む溶液を用いてもよい。

[0032] カソード溶液には、イミダゾリウムイオンやピリジニウムイオン等の陽イオンと、 BF_4^- や PF_6^- 等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態であるイオン液体もしくはその水溶液を用いてもよい。その他のカソード溶液としては、エタノールアミン、イミダゾール、ピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンは、一級アミン、二級アミン、三級アミンのいずれでもかまわない。

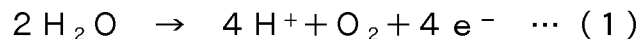
[0033] アノード溶液流路12を構成する第1の流路板14および CO_2 ガス流路を構成する第3の流路板27には、化学反応性が低く、かつ導電性が高い材料を用いることが好ましい。そのような材料としては、TiやSUS等の金属材料、カーボン等が挙げられる。カソード溶液流路21を構成する第2の流路板26には、化学反応性が低く、かつ導電性を有しない材料を用いることが好ましい。そのような材料としては、アクリル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、フッ素樹脂等の絶縁樹脂材料が挙げられる。

[0034] なお、第1の流路板14、第2の流路板26、および第2の流路板26には、図示を省略した溶液やガスの導入口および導出口、また各構成要素の積層体を締め付けるためのネジ穴等が設けられている。また、各流路板14、25、26の前後には、図示を省略したパッキンが必要に応じて挟み込まれている。

[0035] 次に、実施形態の二酸化炭素の電解セル1Aを用いた電解装置の動作について、説明する。ここでは、炭素化合物として主にエチレン（ C_2H_4 ）およびエタノール（ C_2H_5OH ）を生成する場合について、主として説明するが、二酸化炭素の還元生成物としての炭素化合物はエチレンやエタノールに限

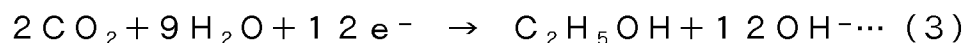
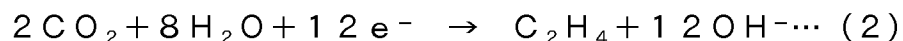
られるものではない。炭素化合物は、前述したように一酸化炭素（CO）、メタン（CH₄）、エタン（C₂H₆）、メタノール（CH₃OH）、エチレングリコール（C₂H₆O₂）、ギ酸（HCOOH）、酢酸（CH₃COOH）等であってもよい。また、電解セル1Aによる反応過程としては、主に水素イオン（H⁺）を生成する場合と、主に水酸化物イオン（OH⁻）を生成する場合とが考えられるが、これら反応過程のいずれかに限定されるものではない。

[0036] まず、アノード11において、主に水（H₂O）から酸素ガス（O₂）を生成する場合の反応過程について述べる。アノード11とカソード23との間に電源40から電流を供給すると、アノード溶液と接するアノード11で水（H₂O）の酸化反応が生じる。具体的には、下記の（1）式に示すように、アノード溶液中に含まれるH₂Oが酸化されて、酸素（O₂）と水素イオン（H⁺）とが生成される。

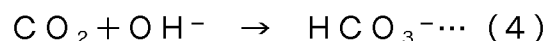


アノード11で生成されたH⁺は、アノード11内に存在するアノード溶液およびセパレータ30を移動し、カソード溶液流路21内に到達する。

[0037] カソード11においては、電源40からカソード11に供給される電流に基づく電子（e⁻）によって、二酸化炭素（CO₂）の還元反応が生じる。具体的には、下記の（2）式や（3）式に示すように、CO₂ガス流路24からカソード23に供給されたCO₂が還元されてC₂H₄やC₂H₅OHが生成される。



カソード23に供給されたCO₂の一部は、カソード23の近傍に存在するカソード溶液にも吸収され、（4）式や（5）式に示すように、HCO₃⁻やCO₃²⁻が生成する。



このようにして、カソード 11 で生成された C_2H_5OH 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} は、液体通過部材 22 を介してカソード溶液流路 21 に移動することができる。

[0038] 従来のカソード溶液流路 21 がカソード 23（例えばカソード触媒層 232）と直接面したセル構造においては、 CO_2 ガスや生成ガスがカソード触媒層 232 を介してカソード溶液流路 21 に侵入する場合がある。ガス成分が侵入するとカソード溶液流路 21 内の液体成分の体積が減少して溶液抵抗が増加するため、定電流を通電した際にセル電圧の増加を生じる。そして、カソード溶液のフローによりカソード溶液流路 21 内に侵入したガスが排出されると、セル電圧が減少する。こうしたガスの侵入と排出によりセル電圧の変動を生じ、セル動作が不安定になるという不具合が生じる。これに対して、実施形態の電解セル 1A においては、カソード 23 とカソード溶液流路 21 との間に上述したような機能を有する液体通過部材 22 が設けられているため、カソード溶液流路 21 へのガス成分の侵入を軽減でき、セル電圧の変動を減少させることができる。従って、電解セル 1A の特性や持続性を高めることが可能になる。

[0039]（第 2 の実施形態）

次に、図 5 を参照して、第 2 の実施形態による二酸化炭素の電解セル 1 について説明する。図 5 に示す二酸化炭素の電解セル 1B は、第 1 の実施形態と同様に、アノード部 10 とカソード部 20 とセパレータ 30 とを具備している。アノード部 10 およびセパレータ 30 の構成は、第 1 の実施形態と同様であり、カソード部 20 が第 1 の実施形態と異なる構造を有する。電解セル 1B は、第 1 の実施形態と同様に、図示しない一对の支持板で挟み込まれ、さらにボルト等で締め付けられている。図 5 に示す電解セル 1B において、アノード 11 およびカソード 23 には、第 1 の実施形態と同様に、アノード集電板 13 およびカソード集電板 25 を介して、電源 40 から電流が供給される。電解セル 1B および電源 40 は、第 2 の実施形態による二酸化炭素の電解装置を構成している。

[0040] 図5に示す電解セル1Bにおいて、カソード部20はカソード溶液流路21、液体通過部材22、カソード23、CO₂ガス流路24、カソード集電板25に加えて、CO₂ガス流路24（それを構成する第3の流路板27）とカソード23との間に配置された疎水性多孔質体28を備えており、この点が第1の実施形態の電解セル1Aとは異なっている。疎水性多孔質体28は、CO₂ガス流路24から供給されるCO₂ガスをカソード23（ガス拡散層231）に向けて透過させると共に、カソード溶液流路21からカソード23に浸透したカソード溶液をブロックし、CO₂ガス流路24へのカソード溶液の流入を阻止するものである。カソード溶液のCO₂ガス流路24への流入を阻止することによって、CO₂ガス流路24内の圧力上昇を抑制することができる。これによって、触媒近傍におけるカソード溶液とCO₂ガスとの供給バランスが保たれるため、セル電圧の変動等を抑制することができる。さらに、CO₂ガス流路24内におけるカソード溶液中の電解質の析出を防ぐことができるため、CO₂ガス流路24の電解質の析出による閉塞が抑制される。従って、電解セル1Bの特性やその持続性を高めることが可能になる。

[0041] 図5に示した構造を有する電解セル1Bにおいては、カソード集電板25から疎水性多孔質体28を介してカソード23に電流を流すために、疎水性多孔質体28はカソード溶液をブロックする疎水性に加えて、適度な導電性を有することが好ましい。このような特性を有する疎水性多孔質体28としては、例えばカーボンペーパーやカーボンクロス等の導電性を有する多孔質材料に、疎水性材料を導電性が損なわれない範囲で十分に含浸させた複合体が挙げられる。カーボンペーパーやカーボンクロス等の導電性多孔質材料に、疎水性を付与する材料としては、上述したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂等のフッ素樹脂が挙げられる。

[0042] 疎水性多孔質体28は、前述したガス拡散層231とは異なり、触媒近傍における気液バランスを考慮する必要がないため、導電性が損なわれない範

囲で疎水性材料を十分に含浸させることが好ましい。具体的には、疎水性多孔質体 28 におけるフッ素樹脂の含有量は、50 質量%以上であることが好ましい。ただし、フッ素樹脂の含有量が多くなりすぎると、疎水性多孔質体 28 の導電性が損なわれるおそれがあるため、フッ素樹脂の含有量は 90 質量%以下が好ましく、さらに 70 質量%以下であることがより好ましい。

[0043] さらに、疎水性多孔質体 28 は、CO₂ ガス流路 24 から供給される CO₂ ガスをガス拡散層 231 に向けて透過させるために、適度な空隙を有することが好ましい。疎水性多孔質体 28 の空隙率は、40%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。ただし、疎水性多孔質体 28 の空隙率が高すぎると、カソード溶液をブロックする性質が損なわれるおそれがあるため、空隙率は 90% 以下であることが好ましい。疎水性多孔質体 28 の面積は、カソード 23 の面積と同一でもよいが、カソード溶液の浸透防止性を高めるために、カソード 23 の面積より大きいことが好ましい。疎水性多孔質体 28 を面積 C に対するカソード 23 の面積 B の比 (C/B) は 1.2 以上であることが好ましい。

[0044] (第 3 の実施形態)

次に、図 6 を参照して、第 3 の実施形態による二酸化炭素の電解セル 1 について説明する。図 6 に示す二酸化炭素の電解セル 1 C は、第 2 の実施形態と同様に、アノード部 10 とカソード部 20 とセパレータ 30 とを具備している。アノード部 10、カソード部 20、セパレータ 30 等の構成、および電解セル 1 C を用いた電解装置の構成は、第 2 の実施形態と同様である。図 6 に示す電解セル 1 C において、カソード集電板 25 がカソード 23 と液体通過部材 22 との間に配置されており、この点が第 2 の実施形態の電解セル 1 B とは異なっている。

[0045] カソード集電板 25 は、カソード 23 (例えばカソード触媒層 232) と接しており、これにより電氣的に導通されている。カソード集電板 25 を液体通過部材 22 とカソード 23 との間に配置するにあたって、カソード溶液

流路 2 1 を流れるカソード溶液がカソード 2 3 と接することを妨げないように、カソード集電板 2 5 には開口率が 4 0 % 以上の開口部 2 5 a が設けられている。カソード溶液流路 2 1 を流れるカソード溶液は、開口部 2 5 a を介してカソード 2 3 と接することが可能とされている。カソード集電板 2 5 の開口部 2 5 a は、カソード溶液流路 2 1 を構成する開口部（第 2 の流路板 2 6 に設けられた開口部 2 6 a）と一致していることが好ましい。カソード集電板 2 5 には、化学反応性が低く、かつ導電性が高い材料を用いることが好ましい。そのような材料としては、T i や S U S 等の金属材料、カーボン等が挙げられる。

[0046] カソード集電板 2 5 をカソード 2 3 と液体通過部材 2 2 との間に配置することによって、疎水性多孔質体 2 8 に絶縁体を用いることができる。ここで、疎水性多孔質体 2 8 において、疎水機能を高めるためには、フッ素樹脂の含有量が多い方が好ましい。ただし、フッ素樹脂の含有量が増加するにしたがって電気伝導性が低下する。第 2 の実施形態の電解セル 1 B において、疎水性多孔質体 2 8 の電気伝導性が低下すると、疎水性多孔質体 2 8 の抵抗により I R ロスが増加して C O₂ の還元効率が低下してしまうおそれがある。これに対して、第 3 の実施形態の電解セル 1 C においては、疎水性多孔質体 2 8 を絶縁体で構成することができるため、疎水性多孔質体 2 8 の疎水機能を高めた上で、C O₂ の還元効率の低下を抑制することができる。

[0047] すなわち、第 3 の実施形態の電解セル 1 C においては、疎水性多孔質体 2 8 中のフッ素樹脂の含有量を高めることができ、さらには疎水性多孔質体 2 8 中のフッ素樹脂の含有量を実質的に 1 0 0 質量%とすることも可能である。第 3 の実施形態の電解セル 1 C において、疎水性多孔質体 2 8 におけるフッ素樹脂の含有量は、5 0 質量%以上であることが好ましく、7 0 質量%以上であることがより好ましく、実質的に 1 0 0 質量%であることがさらに好ましい。疎水性多孔質体 2 8 の全体をフッ素樹脂で構成した多孔質材料としては、例えば疎水性 P T F E のメンブレンフィルタやシート等が挙げられる。このような疎水性多孔質体 2 8 を用いることで、C O₂ ガス流路 2 4 へのカ

ソード溶液の混入をより効果的に防止することができ、電解セル 1 C の特性やその持続性を高めることができる。

[0048] 第 3 の実施形態の電解セル 1 C において、液体通過部材 2 2 は柔軟性を有する織布、不織布、多孔質体等で構成することが好ましい。柔軟性を有する液体通過部材 2 2 は、カソード集電板 2 5 の開口部 2 5 a に入り込んで、カソード 2 3（例えばカソード触媒層 2 3 2）に密着できることから、カソード 2 3 からのカソード溶液流路 2 1 へのガス成分の侵入をより抑制することができる。電解セル 1 C の液体通過部材 2 2 のそれ以外の構成については、第 1 の実施形態の電解セル 1 A の液体通過部材 2 2 と同様である。

[0049]（第 4 の実施形態）

次に、図 7 を参照して、第 4 の実施形態による二酸化炭素の電解セル 1 について説明する。図 7 に示す二酸化炭素の電解セル 1 D は、第 2 および第 3 の実施形態と同様に、アノード部 1 0 とカソード部 2 0 とセパレータ 3 0 とを具備している。アノード部 1 0、カソード部 2 0、セパレータ 3 0 等の構成、および電解セル 1 D を用いた電解装置の構成は、第 2 および第 3 の実施形態と同様である。図 7 に示す電解セル 1 D において、カソード集電板 2 5 がカソード 2 3 と疎水性多孔質体 2 8 との間に配置されており、この点が第 2 および第 3 の実施形態の電解セル 1 B とは異なっている。

[0050] カソード集電板 2 5 は、カソード 2 3（例えばガス拡散層 2 3 1）と接しており、これにより電氣的に導通されている。カソード集電板 2 5 をカソード 2 3 と疎水性多孔質体 2 8 との間に配置するにあたって、 CO_2 ガス流路 2 4 を流れる CO_2 ガスがカソード 2 3 と接することを妨げないように、カソード集電板 2 5 のガス拡散層 2 3 1 と接する領域 2 5 b には、 CO_2 ガスを流通させることが可能な形状、例えばメッシュ化、パンチング、多孔質化等の加工を施した形状を有している。また、ガス拡散層 2 3 1 と接する領域 2 5 b に、開口率が 40% 以上の開口部を設けてもよい。カソード集電板 2 5 には、化学反応性が低く、かつ導電性が高い材料を用いることが好ましい。そのような材料としては、Ti や SUS 等の金属材料、カーボン等が挙げられる

。

- [0051] カソード集電板 25 をカソード 23 と疎水性多孔質体 28 との間に配置することによって、第 3 の実施形態と同様に、疎水性多孔質体 28 に絶縁体を用いることができる。従って、疎水性多孔質体 28 の疎水機能を高めた上で、 CO_2 の還元効率の低下を抑制することができる。第 4 の実施形態の電解セル 1D においては、第 3 の実施形態と同様に、疎水性多孔質体 28 中のフッ素樹脂の含有量を高めることができ、さらには疎水性多孔質体 28 中のフッ素樹脂の含有量を実質的に 100 質量%とすることも可能である。疎水性多孔質体 28 におけるフッ素樹脂の含有量や具体的な構成材料は、第 3 の実施形態と同様とすることが好ましい。このような疎水性多孔質体 28 を用いることによって、 CO_2 ガス流路 24 へのカソード溶液の混入をより効果的に防止することができ、電解セル 1D の特性やその持続性を高めることができる。
- 。

実施例

- [0052] 次に、実施例およびその評価結果について述べる。

- [0053] (実施例 1)

図 6 に構成を示した二酸化炭素の電解セル 1C を組み立て、二酸化炭素の電解性能を調べた。すなわち、図 6 に示す電解セル 1C に図 8 に示す溶液系統およびガス系統を接続して電解装置を構成し、二酸化炭素の電解性能を調べた。図 8 に示す電解装置において、アノード溶液流路 12 には圧力制御部 61、アノード溶液タンク 62、流量制御部（ポンプ）63、基準電極 64 を有する第 1 の溶液系統が接続されており、アノード溶液がアノード溶液流路 12 を循環するように構成されている。

- [0054] カソード溶液流路 21 には、圧力制御部 65、溶液分離部 66、カソード溶液タンク 67、流量制御部（ポンプ）68、基準電極 69 を有する第 2 の溶液系統が接続されており、カソード溶液がカソード溶液流路 21 を循環するように構成されている。第 2 の溶液系統は、溶液循環経路から分岐した溶液経路に設けられた廃液タンク 70 を有している。 CO_2 ガス流路 24 には、

流量制御部 71 を介して CO_2 ガスポンベ 72 から CO_2 ガスが導入される。 CO_2 ガス流路 24 を流通した CO_2 ガスは、図示しないガス導出口から圧力制御部 73 を介して気液分離部 74 に送られ、さらに生成物収集部 75 に送られる。生成物収集部 75 には、電解セル性能検出部 76 が設けられている。各部の動作は、データ収集・コントロール部 77 により制御される。

[0055] アノード 11 には、Ti メッシュに触媒となる IrO_2 ナノ粒子を塗布した電極を用いた。アノードとして IrO_2 / Ti メッシュを $2 \times 2 \text{ cm}$ に切り出したものを使用した。

[0056] カソード 23 の触媒層には、 Cu_2O を主成分とするナノ粒子の塗布層を用いた。ガス拡散層には、MPL (マイクロポーラス層) を持つカーボンペーパーを用いた。カソードは以下の手順により作製した。まず、酢酸銅水溶液に還元剤を導入し、 Cu_2O を主成分とするナノ粒子を作製した。この Cu_2O ナノ粒子とテトラヒドロフランと IPA (イソプロピルアルコール) とを混合した塗布溶液を作製した。この塗布溶液をスプレーに充填し、Ar ガスを用いて MPL が設けられたカーボンペーパー上にスプレー塗布を行った。塗布時の温度は 80°C とした。塗布後に純水で 10 分間、流水洗浄した。乾燥後、 $2 \times 2 \text{ cm}$ の大きさに切り出してカソード (電極面積 = 4 cm^2) とした。

[0057] 電解セル 1C は、図 6 に示したように、上から CO_2 ガス流路 24 (第 3 の流路板 27)、疎水性多孔質体 28、カソード 23、カソード集電板 25、液体通過部材 22、カソード溶液流路 21 (第 2 の流路板 26)、セパレータ 30、アノード 11、アノード溶液流路 12 (第 1 の流路板 14)、アノード集電板 13 の順で積層し、図示しない支持板により挟み込み、ボルトで締め付けて作製した。液体通過部材 22 には、厚さが $300 \mu\text{m}$ 、空隙率が 85% のジルコニアクロス (商品名: ZYK-15、Zircar Ceramics 社製) を用いた。疎水性多孔質体 28 には、厚さが $80 \mu\text{m}$ 、空隙率が 60~80% の PTFE 製の多孔質シートを用いた。セパレータ 30 には、カチオン交換膜 (商品名: ナフィオン 117、デュポン社製) を用い

た。アノード11のIrO₂/Tiメッシュは、アニオン交換膜に密着させた。カソード溶液流路21の厚さは1mmとした。カソード溶液流路21のランドの長手方向とCO₂ガス流路24およびアノード溶液流路12のランドの長手方向とが平行するように積層した。なお、評価温度は室温とした。

[0058] 図8に示した電解装置を以下の条件で運転した。CO₂ガス流路にCO₂ガスを25sccmで供給し、カソード溶液流路に塩化カリウム水溶液（濃度1M KOH）を2mL/分、アノード溶液流路に水酸化カリウム水溶液（濃度1M KOH）を20mL/分の流量でフローした。次に、電源として電気化学測定装置（Bio-Logic社製）を用いて、アノードとカソードの間に定電流を70分間流し、CO₂の還元反応を行い、その際のセル電圧を収集した。また、CO₂ガス流路から出力されるガスの一部を収集し、CO₂還元反応もしくは水の還元反応により生成される炭素化合物もしくはH₂ガスの生成量をガスクロマトグラフにより分析した。

[0059] ガス濃度からエチレン生成量およびエチレン生成に用いられた部分電流 $I_{C_2H_4}$ [A] を算出し、エチレンのファラデー効率 $FE_{C_2H_4}$ [%] を以下の式を用いて算出した。

$$I_{C_2H_4} = M_{C_2H_4} \times F \times z$$

$$FE_{C_2H_4} = I_{C_2H_4} / I_{total}$$

ここで、 $M_{C_2H_4}$ はエチレンの生成量 [mol s⁻¹]、 F はファラデー定数 [C mol⁻¹]、 z は反応電子数であって、エチレンは12であり、 I_{total} は全電流であり、電極面積は4cm²であるため0.8 [A] である。なお、カソード溶液は16mLの塩化カリウム水溶液を循環させて、70分後の塩化カリウム水溶液に含まれるエタノールの濃度 [mM] をNMRにより分析した。

[0060] 図9および図10にアノード溶液に定電流（-0.8A/-0.2A cm⁻²）を70分間通電させた際のセル電圧の時間変化を調べた結果を示す。ここでセル電圧とはカソードーアノード間の電位差であり、アノードを基準としているためにマイナスの値を示している。図9は実施例1による電解装置の

測定結果であり、図 10 は比較例 1 として液体通過部材（ジルコニアクロス）を配置せずに、それ以外は実施例 1 と同様に作製した電解セルを用いた電解装置の測定結果である。図 9 および図 10 において、時間経過と共にセル電圧の増加と減少といった変動が生じている。カソードからカソード溶液流路へのガスの侵入により溶液抵抗が増加するためにセル電圧が増加するが、カソード溶液の排出と共にガスも排出されて電圧が減少するため、このような変動が生じる。

[0061] 図 10 に示すように、液体通過部材（ジルコニアクロス）を用いていない比較例 1 の電解セルでは、時間の経過と共にセル電圧の変動が増加したのに対し、図 9 に示すように、実施例 1 の電解セルでは、セル電圧の変動幅および時間経過に伴うセル電圧の変動が小さいことが分かる。図 11 に 70 分間におけるセル電圧の変動幅（最大値と最小値の差の絶対値）を示す。図 11 に示すように、液体通過部材（ジルコニアクロス）を配置していない場合（比較例 1）に比べて、ジルコニアクロスを配置している場合（実施例 1）には、セル電圧の変動幅が減少していることが分かる。これは、液体通過部材（ジルコニアクロス）によりカソード溶液流路へのガス成分の侵入が低減されたために、セル電圧の変動幅が小さくなったと推測される。

[0062] 図 12 にエチレンのファラデー効率の時間変化を示す。図 12 に示すように、液体通過部材（ジルコニアクロス）の有無に対して、エチレンのファラデー効率は同程度であり、60 分間において安定的に CO_2 還元反応が進行していることが分かる。また、図 13 に 70 分後に測定した塩化カリウム水溶液に含まれるエタノールの濃度を示す。図 13 に示すように、液体通過部材（ジルコニアクロス）の有無に対してエタノールの濃度は同程度であり、液体通過部材（ジルコニアクロス）を介してカソード溶液流路からエタノールを取り出せていることが分かる。

[0063] なお、上述した各実施形態の構成は、それぞれ組合せて適用することができ、また一部置き換えることも可能である。ここでは、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、

発明の範囲を限定することは意図するものではない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々の省略、置き換え、変更等を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同時に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

符号の説明

[0064] 1, 1 A, 1 B, 1 C…二酸化炭素の電解セル、1 0…アノード部、1 1…アノード、1 2…アノード溶液流路、1 3…アノード集電板、2 0…カソード部、2 1…カソード溶液流路、2 2…液体通過部材、2 3…カソード、2 4…CO₂ガス流路、2 5…アノード集電板、2 8…疎水性多孔質体、3 0…セパレータ。

請求の範囲

- [請求項1] 水または水酸化物イオンを酸化して酸素を生成するアノードと、前記アノードにアノード溶液を供給するアノード溶液流路とを備えるアノード部と、
- 二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するカソードと、前記カソードにカソード溶液を供給するカソード溶液流路と、前記カソードに二酸化炭素を供給するガス流路と、前記カソードと前記カソード溶液流路との間に配置され、前記カソード溶液を保持しつつ通過させることが可能な空隙を有する液体通過部材とを備えるカソード部と、
- 前記アノード部と前記カソード部とを分離するセパレータと
- を具備する二酸化炭素の電解セル。
- [請求項2] 前記液体通過部材は、液体およびイオンを通過させることが可能な織布、不織布、または多孔質体を備える、請求項1に記載の電解セル。
- [請求項3] 前記液体通過部材は、40%以上90%以下の空隙率を有する、請求項1または請求項2に記載の電解セル。
- [請求項4] 前記液体通過部材は、ジルコニア繊維の織布または不織布を備える、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の電解セル。
- [請求項5] 前記液体通過部材は、親水性処理が施されたフッ素樹脂を含む織布、不織布、または多孔質体を備える、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の電解セル。
- [請求項6] 前記セパレータはイオン交換膜を備え、前記イオン交換膜はカチオン交換膜である、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の電解セル。
- [請求項7] 前記カソード溶液は、ハロゲン化物イオンを含む、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の電解セル。
- [請求項8] 前記カソード溶液は、炭酸水素イオンおよび炭酸イオンから選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に

記載の電解セル。

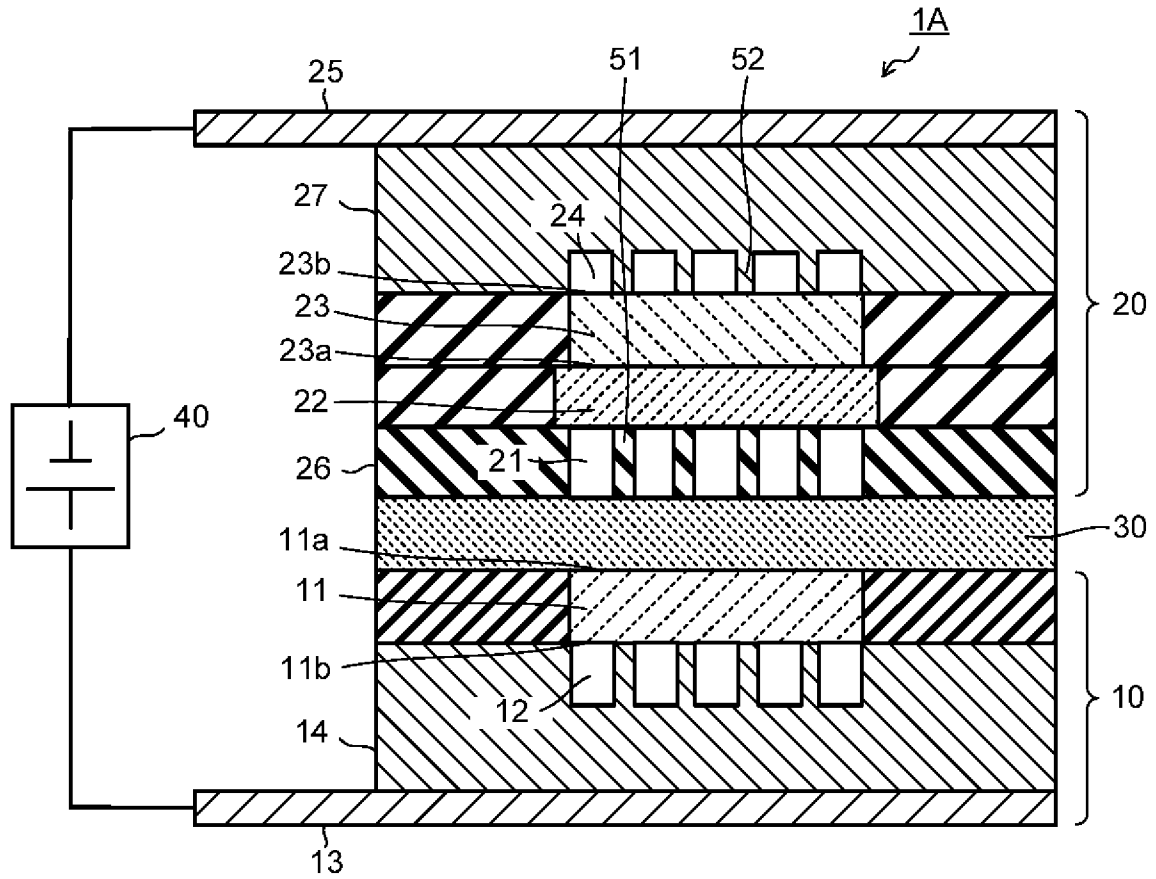
[請求項9] 前記カソード部は、前記カソードと前記ガス流路との間に配置された疎水性多孔質体を備える、請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の電解セル。

[請求項10] 前記アノード部は、前記アノードと電氣的に接続されたアノード集電板を備え、前記カソード部は、前記カソードと電氣的に接続されたカソード集電板を備える、請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の電解セル。

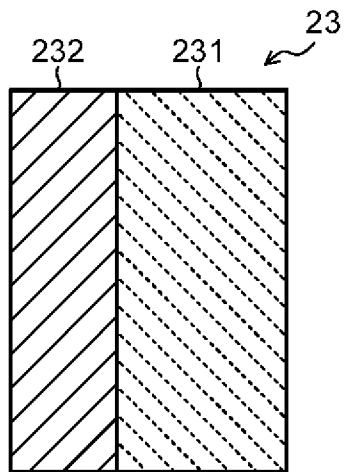
[請求項11] 前記カソード集電板は、前記カソード溶液流路と前記液体通過部材との間に配置されていると共に、開口率が40%以上の開口部を有する、請求項10に記載の電解セル。

[請求項12] 請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の電解セルと、
前記電解セルの前記アノードと前記カソードとの間に電流を流す電源と
を具備する二酸化炭素の電解装置。

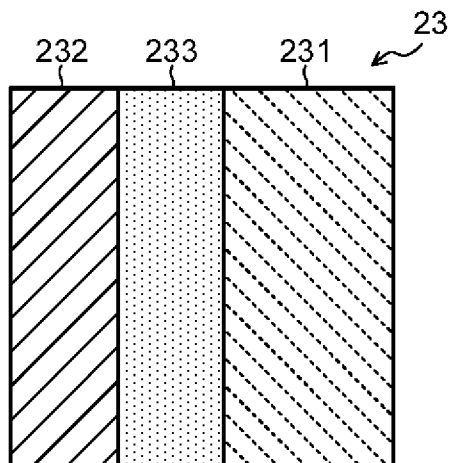
[図1]



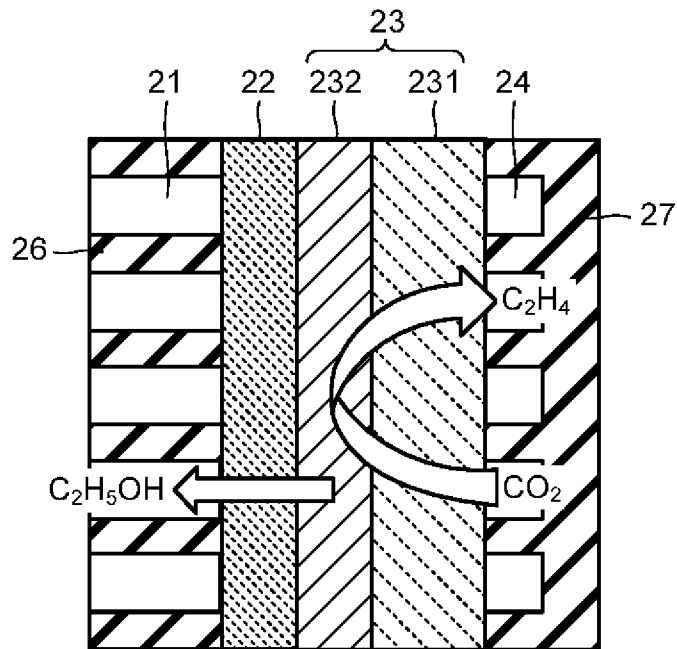
[図2]



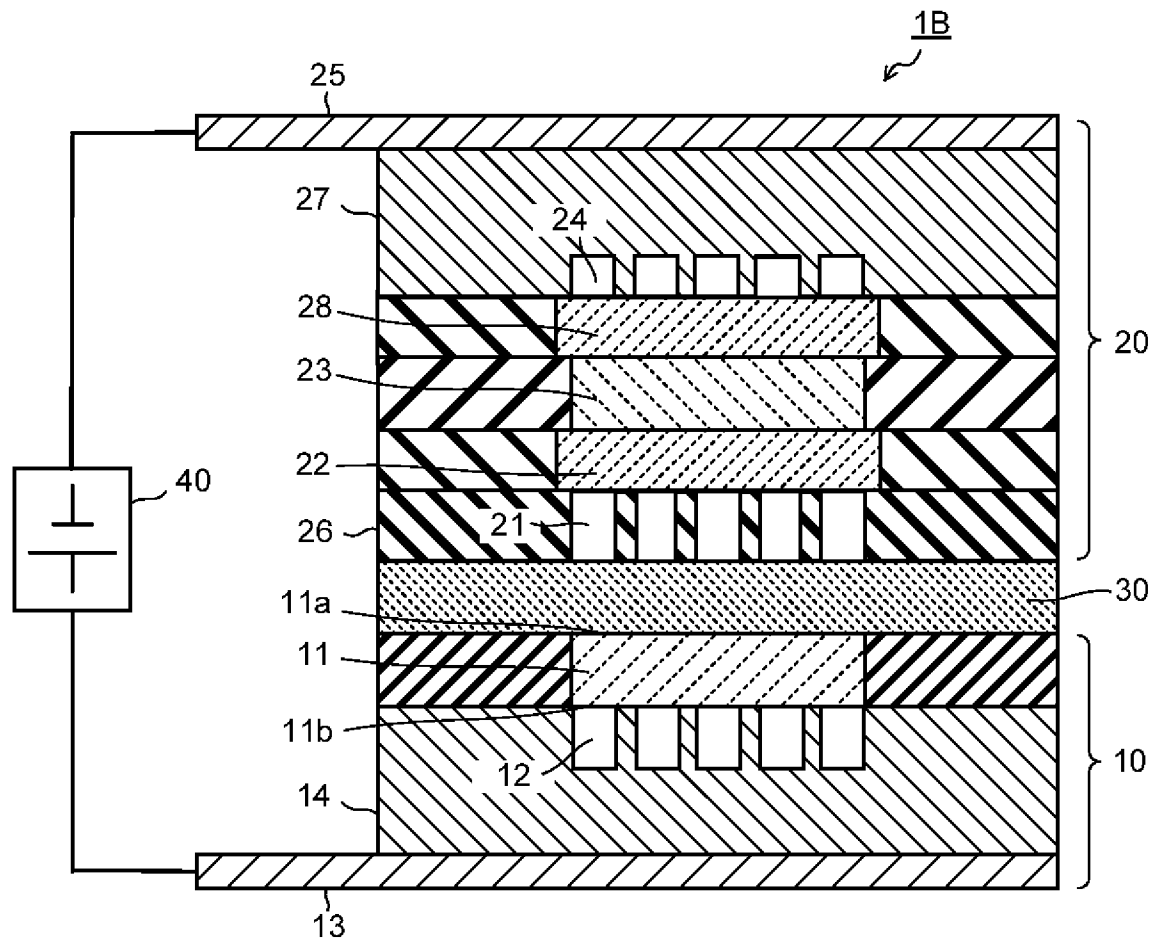
[図3]



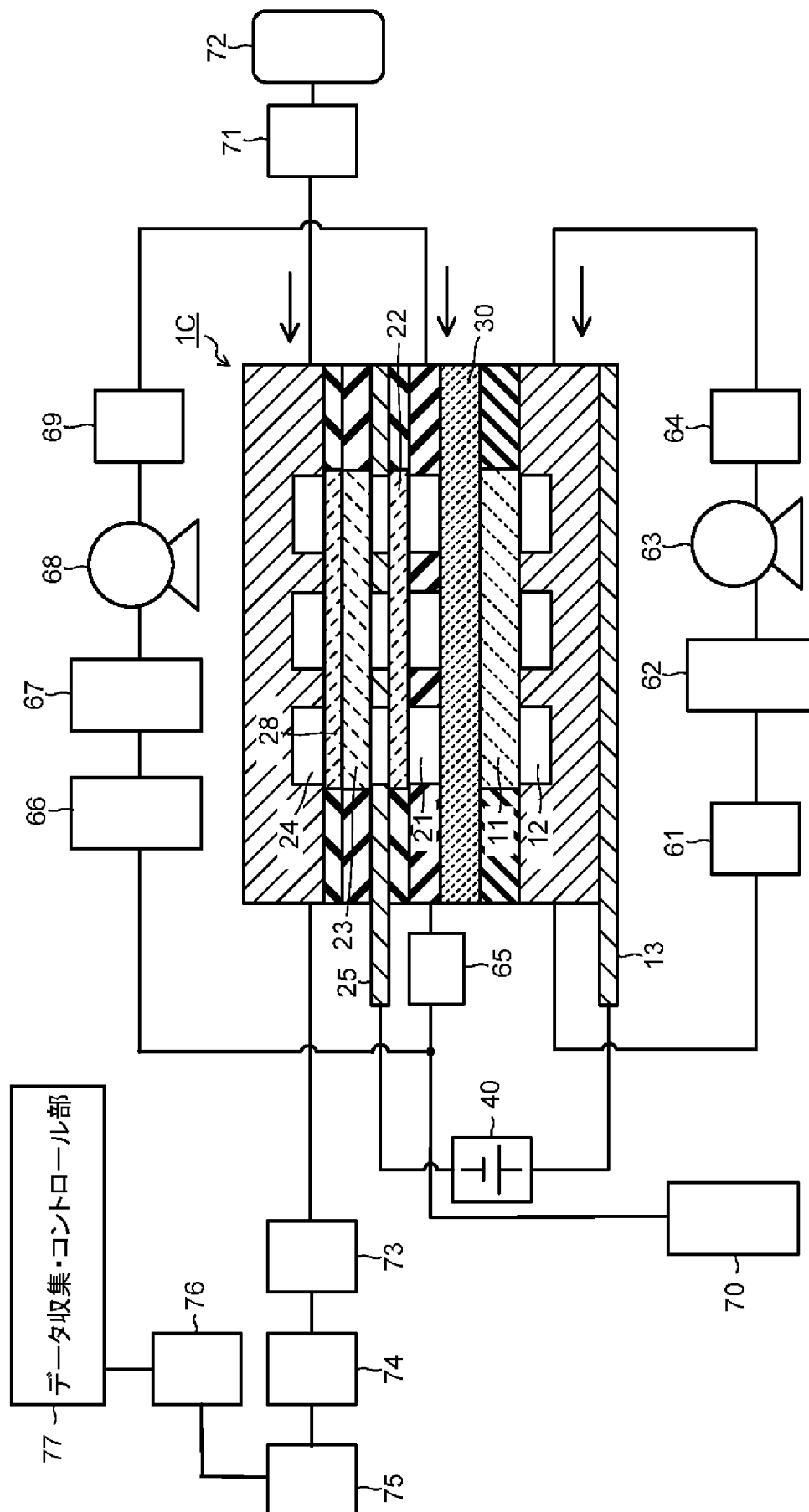
[図4]



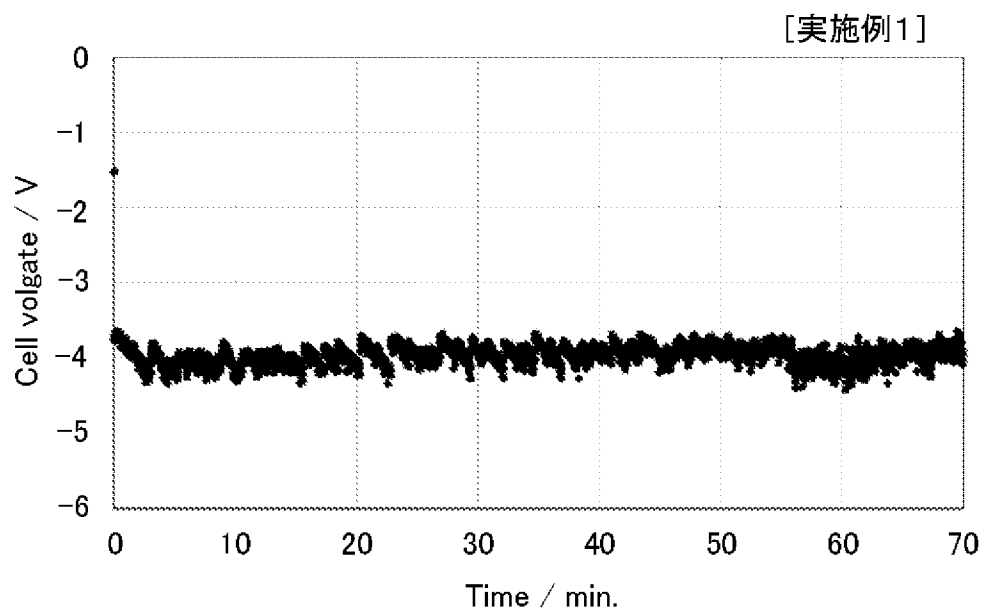
[図5]



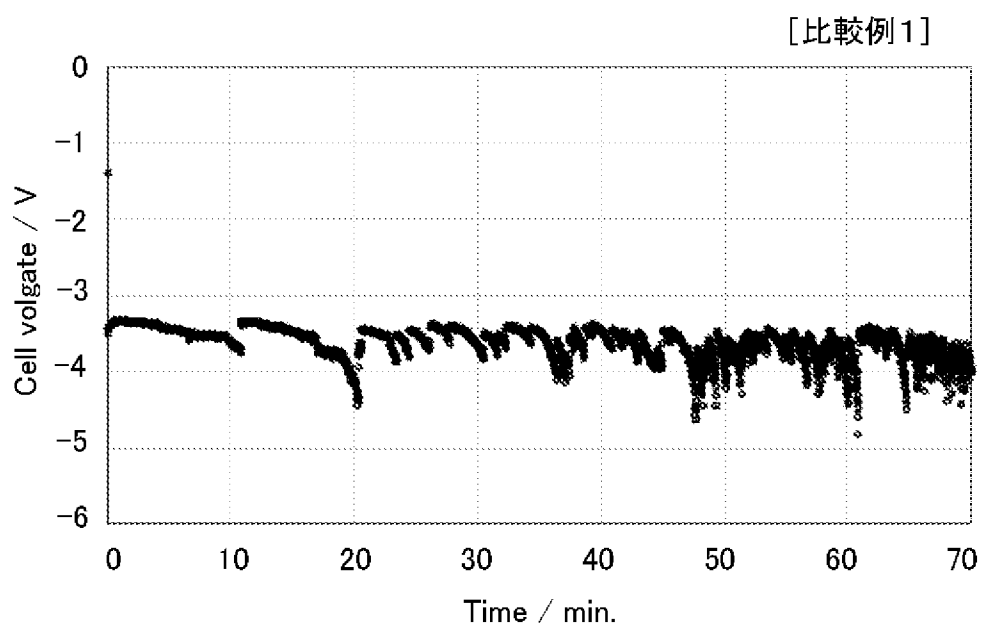
[図8]



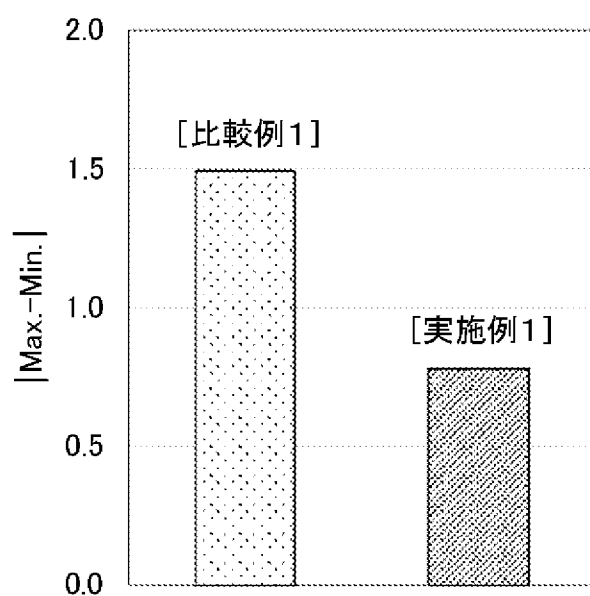
[図9]



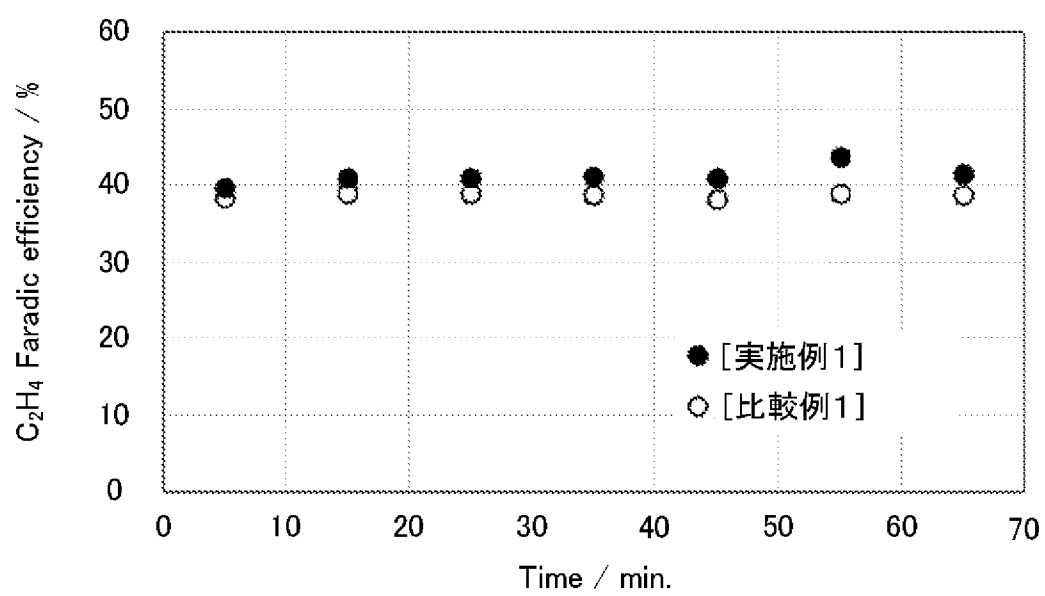
[図10]



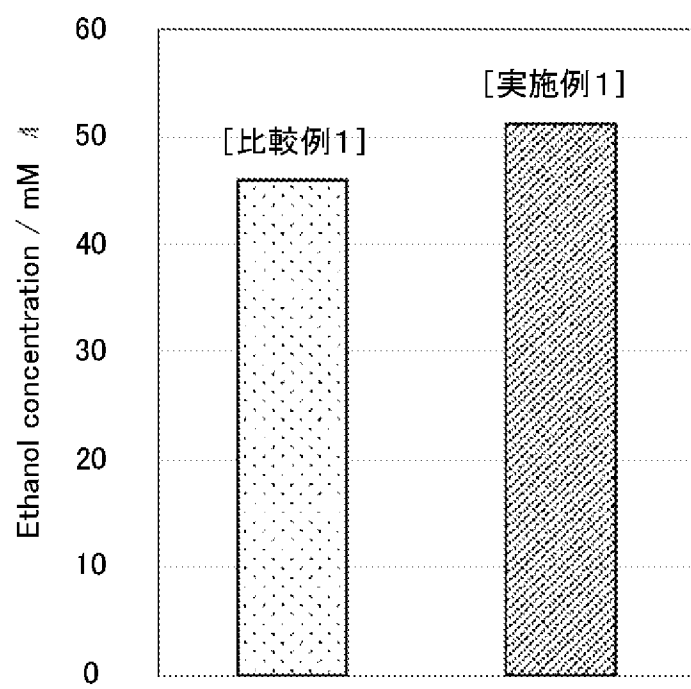
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25B9/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C25B9/10

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-172037 A (TOSHIBA CORPORATION) 28 September 2017 & US 2017/0268118 A1	1-12
A	JP 2014-167146 A (JFE STEEL CORPORATION) 11 September 2014 (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23.10.2018	Date of mailing of the international search report 06.11.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25B9/10(2006.01)i

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））

Int.Cl. C25B9/10

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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
A	JP 2017-172037 A（株式会社東芝）2017.09.28, & US 2017/0268118 A1	1-12
A	JP 2014-167146 A（J F E スチール株式会社）2014.09.11,（ファミリーなし）	1-12

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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

23.10.2018

国際調査報告の発送日

06.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425