

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170199 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 11/06 (2006.01) *C25B 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011946
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 24 日(24.03.2017)
- (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 2016-070181 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP). 国立大学法人名古屋工業大学 (NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4668555 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 飯島 剛(IIJIMA Go); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 岡本 拓巳(OKAMOTO Takumi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株

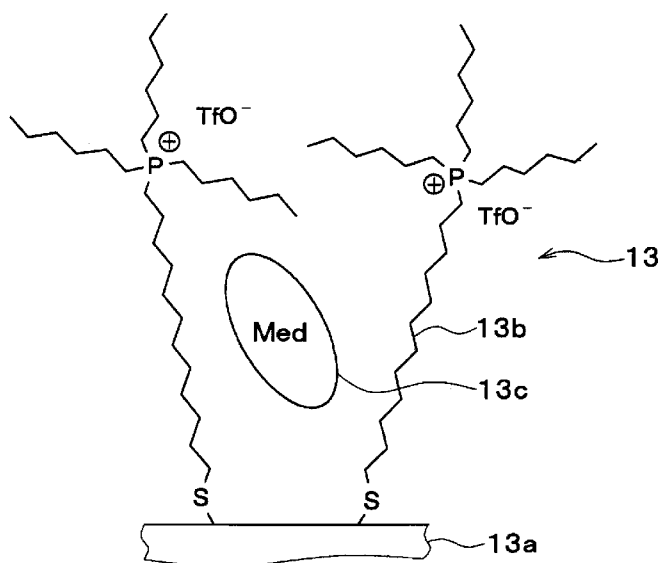
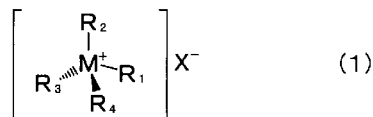
式会社デンソー内 Aichi (JP). 鈴木 一徳(SUZUKI Kazunori); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 平田 和希(HIRATA Kazuki); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 増田 秀樹(MASUDA Hideki); 〒4668555 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 猪股 智彦(INOMATA Tomohiko); 〒4668555 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 片山 精(KATAYAMA Akira); 〒4668555 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 北川 竜也(KITAGAWA Tatsuya); 〒4668555 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 金 順姫(JIN Shunji); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 1 3 番 1 9 号 瀧定ビル 6 階 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON DIOXIDE REDUCTION ELECTRODE AND CARBON DIOXIDE REDUCTION DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 二酸化炭素還元電極およびこれを用いた二酸化炭素還元装置



(57) Abstract: This carbon dioxide reduction electrode is provided with a base (13a), an ionic liquid (13b) and a nitrogen-containing aromatic compound (13c). The base is configured from a metal or a metal oxide. The ionic liquid is represented by general formula (1), and forms a monomolecular film on the surface of the base. The nitrogen-containing aromatic compound is internally contained between the base and the ionic liquid.

(57) 要約: 二酸化炭素還元電極は、基材(13a)と、イオン液体(13b)と、窒素含有芳香族化合物(13c)と、を備える。基材は、金属あるいは金属酸化物から構成される。イオン液体は、下記的一般式(1)で表されるとともに、基材の表面に単分子膜を形成する。窒素含有芳香族化合物は、基材とイオン液体との間に内包される。



(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素還元電極およびこれを用いた二酸化炭素還元装置

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年3月31日に出願された日本出願番号2016-70181号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、二酸化炭素を還元するための二酸化炭素還元電極、及びこれを用いた二酸化炭素還元装置に関する。

背景技術

[0003] 近年、地球温暖化や化石燃料枯渇問題の解決にむけた研究領域として CO_2 から有益な有機物を合成する光触媒ならびに光電気化学システムの開発が益々重要性を増している。

[0004] こうした中、 CO_2 から直接メタノール (CH_3OH) を合成する方法として、三級アミン化合物（例えばピリジン）をメディエータとして水中に懸濁させ、電極で CO_2 と三級アミン化合物を電気化学的に反応させメタノールを合成する方法が提案されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2012-516392号公報

発明の概要

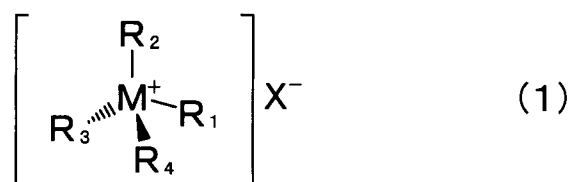
[0006] 上記特許文献1に記載の方法では、 CO_2 還元生成物としてメタノールのみならず、メタノールよりも反応電子数の少ないギ酸 (HCOOH) も多く生成する。 CO_2 還元反応でメタノールの選択性を向上させるためには、反応電流量を減らす必要がある。ところが、反応電流量を減らすと、メタノールの絶対的な生成量が減少するという背反があった。

[0007] 本開示は、メディエータを用いて CO_2 から電気化学的にメタノールを合成

する際に、メタノールの生成効率を向上させることができる二酸化炭素還元電極および二酸化炭素還元装置を提供することを目的とする。

[0008] 本開示の第1の態様によれば、二酸化炭素還元電極は、基材と、イオン液体と、窒素含有芳香族化合物と、を備える。基材は、金属あるいは金属酸化物から構成される。イオン液体は、下記の一般式(1)で表されるとともに、基材の表面に単分子膜を形成する。窒素含有芳香族化合物は、基材とイオン液体との間に内包される。

[0009] [化1]



一般式(1)において、MはP原子またはN原子である。一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数1～30のアルコキシアルキル基、炭素数1～30のアミノアルキル基、炭素数1～30のパーフルオロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、またはカルボニル基を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基を表す。 n を1～3の整数としたとき、 R_n と R_{n+1} が結合して環状構造を有していてもよい。一般式(1)中の $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、 $-SH$ 基、 $-SS-$ 基、 $-S-$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH_2$ 基、シラノール基、リン酸基、アルケニル基、アルキニル基、アジ基からなる群から選ばれる一種以上の結合性官能基を有する。一般式(1)中、 X^- は対陰イオンを表す。

[0010] 本開示の第1の態様によれば、基材表面に一般式(1)で表されるイオン液体の単分子膜を形成することで、基材とイオン液体の間に窒素含有芳香族化合物をメディエータとして内包させることができる。このような構成の二酸化炭素還元電極を用いることで、 CO_2 還元反応を行った際のメタノール生成効率を向上させることができる。

- [0011] また、本開示の第１の態様による二酸化炭素還元電極を用いることで、 CO_2 還元反応において、反応過電圧を低下させるとともに、反応電流を増大させることができる。このため、メタノールの絶対的な生成量を増大させることができる。
- [0012] 本開示の第２の態様によれば、二酸化炭素還元装置は、本開示の第１の態様による二酸化炭素還元電極と、酸化電極と、電解液と、二酸化炭素供給部と、を備える。電解液には、二酸化炭素還元電極および酸化電極が浸漬されている。二酸化炭素供給部は、電解液に二酸化炭素を供給する。
- [0013] 本開示の第１の態様による二酸化炭素還元電極を用いることで、 CO_2 還元反応において、反応過電圧を低下させるとともに、反応電流を増大させることができる。このため、メタノールの絶対的な生成量を増大させることができる。

図面の簡単な説明

- [0014] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。図面において、
- [図1]実施形態における CO_2 還元装置の構成を示す説明図であり、
 - [図2]還元電極の構成を示す説明図であり、
 - [図3]イオン液体の例を示す図であり、
 - [図4]実施形態および比較例の還元電極でCV測定した結果を示す図であり、
 - [図5]実施形態および比較例のメタノール生成効率を示す図表である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本開示の実施形態を図面を用いて説明する。本実施形態では、本開示の CO_2 還元電極を適用した CO_2 還元装置について説明する。
- [0016] 図１に示すように、 CO_2 還元装置１は、容器１０を備えている。容器１０の内部には、電解液１１が収容されている。電解液１１は特に限定されないが、本実施形態では Na_2SO_4 水溶液を用いている。
- [0017] 容器１０には、酸化電極１２、還元電極１３および参照電極１４が挿入さ

れている。酸化電極 12、還元電極 13 および参照電極 14 は、電解液 11 に浸漬している。酸化電極 12 としては、例えば白金電極を用いることができる。還元電極 13 の構成については、後述する。参照電極 14 としては、例えば Ag / AgCl 電極を用いることができる。なお、参照電極 14 は、省略することもできる。

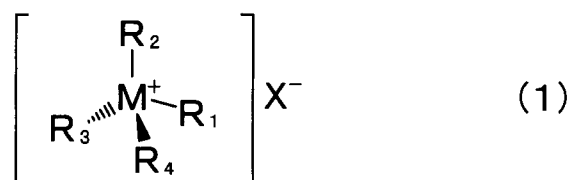
[0018] 酸化電極 12、還元電極 13 および参照電極 14 は、ポテンショスタット 15 に接続されている。容器 10 には、CO₂供給管 16 が挿入されている。CO₂供給管 16 から CO₂ が電解液 11 に供給される。

[0019] 図 2 に示すように、還元電極 13 は、基材 13a、イオン液体 13b、メディエータ 13c を有している。基材 13a の表面にイオン液体 13b の単分子膜が形成されている。基材 13a とイオン液体 13b との間にナノオーガの空間が形成され、この空間にメディエータ 13c が内包されている。

[0020] 基材 13a は金属板であり、表面でイオン液体 13b が単分子構造を形成し得る金属または金属酸化物から構成される。基材 13a としては、例えば金、白金、銀、銅、スズ、チタンのいずれかの金属あるいはこれらの金属酸化物を用いることができる。また、イオン液体 13b がチオール系官能基（-SH、-S-、-SS-）を有する場合には、基材 13a として、チオール系官能基を有するイオン液体 13b が単分子構造を形成し得る金、白金、銀、銅のいずれかの金属あるいはこれらの金属酸化物を用いることが望ましい。

[0021] イオン液体 13b は、常温で液体の分子性液体である。本実施形態のイオン液体 13b は、分岐アルキル鎖を有しており、嵩高い構造を備えている。本実施形態のイオン液体 13b は、以下の一般式（1）で表される構造単位を含む有機リン型もしくは 4 級アミン型のイオン液体である。

[0022] [化2]



一般式（１）において、MはP原子またはN原子である。一般式（１）中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数２～３０のアルキニル基、炭素数１～３０のアルコキシアルキル基、炭素数１～３０のアミノアルキル基、炭素数１～３０のパーフルオロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアラルキル基、またはカルボニル基を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基を表す。 R_n と R_{n+1} （ n は１～３の整数）が結合して環状構造を有していても良い。ただし、一般式（１）中の $R_1 \sim R_4$ の少なくとも１つは、少なくとも１つの結合性官能基（－SH基、－SS－基、－S－基、－COOH基、－NH₂基、シラノール基、リン酸基、アルケニル基、アルキニル基、またはアジ基）を有する。

[0023] 一般式（１）中、 X^- は対陰イオンを表す。対陰イオン X^- は一価あるいはそれ以上の価数を有する陰イオンであり、各種ハロゲンイオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ （略称TfO⁻）、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ （略称Tf₂N⁻）などが好適に用いられる。

[0024] イオン液体１３bが基材１３aの表面に修飾されたイオン液体１３bは、一般式（１）で表される構造単位を有することで、メディエータ１３cを導入するだけの空間的な隙間を作り出すことができる。そして、イオン液体１３bによって形成される空間的な隙間にメディエータ１３cを導入することができる。

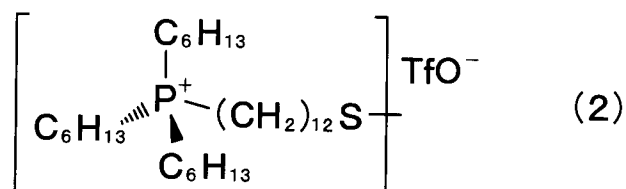
[0025] また、イオン液体１３bがリン酸系やアンモニウム系等の官能基でイオン性を有することで、伝導性の向上および単分子膜内へのCO₂の溶解性を向上させることができる。

[0026] 上記一般式（１）で表されるイオン液体１３bとして、図３に記載の化合物を例示できるが、これらに限定されるものではない。なお、図３の化合物は、一般式（１）中の R_1 に、「－SS－基」もしくは「－SH基」を有している。

[0027] 本実施形態では、イオン液体１３bとして、以下の一般式（２）で表され

る有機化合物を用いている。一般式（２）で表される有機化合物は、上記一般式（１）において、MがP原子、R₁が結合性官能基として－S－基を有する－（C H₂）₁₂S－基、R₂～R₄がC₆H₁₃－基、X⁻がC F₃S O₃⁻（T f O⁻）である。

[0028] [化3]



上述したイオン液体１３bは、特開２０１２－１６７０４５号公報に記載されている方法によって合成することができる。

[0029] メディエータ１３cは、C O₂還元反応で電子伝達を仲介する化合物である。本実施形態では、メディエータ１３cとして、窒素含有芳香族化合物を用いている。芳香族化合物は、4 n + 2 個（nは整数）のπ電子を含有する非局在π電子系を有する平面環である。芳香環は、5、6、7、8、9個、又は10個以上の原子によって形成され得る。芳香族化合物は、単環式および縮合環多環式を含んでいる。

[0030] 窒素含有芳香族化合物は、芳香環の構成原子の1以上がN原子となっている複素芳香族化合物である。窒素含有芳香族化合物は、芳香環の構成原子と結合する1以上の水素が、直鎖または分岐鎖低級アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ピリジル基で置換されていてもよい。本実施形態では、メディエータ１３cを構成する窒素含有芳香族化合物として、例えばイミダゾール、メチルイミダゾール、ジメチルイミダゾール、トリアゾール、ピリジン、ジメチルアミノピリジンを用いている。

[0031] 本実施形態の還元電極１３は、基材１３a表面にイオン液体１３bを導入してイオン液体修飾基材とし、このイオン液体修飾基材にメディエータ１３cを導入することで得られる。基材１３aは、イオン液体１３bによる修飾前に、必要に応じて清浄化などの表面処理をしておくことが望ましい。基材

13aの表面処理は、濃硝酸、ピランハ溶液、あるいはフッ化水素酸を用いて行うことができる。

[0032] 結合性官能基を含むイオン液体13bを基材13a表面へ化学結合させ、イオン液体修飾基材を得る方法としては、例えば、有機溶媒にイオン液体13bを溶解させた溶液に基材13aを浸漬する方法、あるいは溶液を基材13a表面にスプレーコートやスピコートなどにより塗布する方法を用いることができる。また、イオン液体13bそのものに基材13aを浸漬、あるいはイオン液体13bを上記方法により基材13a表面に塗布してもよい。

[0033] 基材13aをイオン液体13bの溶液等に浸漬する時間は、イオン液体13bが基材13a表面に固定されれば特に制限されることはないが、好ましくは5分～60時間、より好ましくは1～24時間である。また、必要に応じて浸漬あるいは塗布する際に基材13aや溶液を加熱してもよい。溶液にする場合、イオン液体13bの濃度としては、0.01～100mmol/L、好ましくは0.1～50mmol/L程度である。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、炭化水素、クロロホルムなどを用いることができる。

[0034] イオン液体修飾基材へのメディエータ13cの導入方法としては、例えば、有機溶媒にメディエータ13cを溶解させた溶液にイオン液体修飾基材を浸漬する方法、あるいは溶液をイオン液体修飾基材にスプレーコートやスピコートなどにより塗布する方法などが挙げられる。

[0035] イオン液体修飾基材をメディエータ13cの溶液に浸漬する時間は、メディエータ13bがイオン液体修飾基材に導入されれば特に制限されることはないが、好ましくは5分～60時間、より好ましくは1～24時間である。また、必要に応じて浸漬あるいは塗布する際にイオン液体修飾基材や溶液を加熱しても良い。溶液にする場合、目的化合物の濃度としては、0.01～100mmol/L、好ましくは0.1～50mmol/L程度である。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、炭化水素、クロロホルム、水などを用いることができる。

[0036] また、イオン液体 13 b およびメディエータ 13 c の他の導入方法として、基材 13 a 表面へのイオン液体修飾の際に、イオン液体 13 b とメディエータ 13 c を共存させた溶液を調製し、一度にイオン液体 13 b とメディエータ 13 c を基材 13 a 表面上に修飾・固定することも可能である。基材 13 a を溶液に浸漬する時間は、メディエータ 13 c およびイオン液体 13 b が基材 13 a 表面に導入されれば特に制限されることはないが、好ましくは 5 分～60 時間、より好ましくは 1～24 時間である。また必要に応じて浸漬する際に基材や溶液を加熱しても良い。溶液にする場合、メディエータ 13 c の濃度としては、0.01～100 mmol/L、好ましくは 0.1～50 mmol/L 程度である。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、炭化水素、クロロホルムなどを用いることができる。

[0037] 更に、メディエータ 13 c の別の導入方法として、イオン液体修飾基材を電極とし、電気化学測定装置を用いて、メディエータ 13 c を含んだ電解質溶液中で電気化学測定、好ましくはサイクリックボルタンメトリーなどのポテンシオメトリー測定を行うことにより、イオン液体修飾電極中に電解質溶液中のメディエータ 13 c を導入することが可能である。

[0038] 測定の際の各種条件（濃度、温度、溶媒、測定時間、用いる電解質など）はメディエータ 13 c がイオン液体修飾電極中に導入されれば特に制限されることはないが、導入するメディエータ 13 c の濃度は好ましくは 0.05～10 mmol/L、より好ましくは 0.1～5 mmol/L である。また測定する際の温度は好ましくは -10～100℃、より好ましくは 0～30℃である。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、炭化水素、クロロホルム、水などを用いることができる。測定時間は好ましくは 1 分～2 時間程度、より好ましくは 5～30 分程度である。

[0039] 電解質に関しては、通常の電気化学測定に使用する電解質であれば特に制限はなく、溶媒が水系であれば、過塩素酸リチウムや過塩素酸ナトリウム、

有機溶媒であればテトラアルキルアンモニウムのテトラボレート塩やヘキサフルオロリン酸塩、あるいは過塩素酸塩が好適に用いられる。

[0040] 図4は、本実施形態の CO_2 還元装置1でCV測定した結果を示している。メディエータ13cとしてイミダゾールを用いた。図4では、比較例1として、電解液11に CO_2 を供給しない場合のCV測定結果を示し、比較例2として、基材13a表面にイオン液体13bの単分子膜を形成することなく電解液11にイミダゾールを分散させた場合のCV測定結果を示している。

[0041] 図4に示すように、電解液11に CO_2 を供給しない比較例1では、電流がゼロ付近のまま推移している。イオン液体13bを用いていない比較例2では、 -0.6V 付近で電流がゼロからマイナスに推移している。イオン液体13bを用いた本実施形態では、 -0.4V 付近で電流がゼロからマイナスに推移している。また、本実施形態では、比較例2よりも電流密度が増大している。つまり、本実施形態では、イオン液体13bを用いることで、 CO_2 還元反応における反応過電圧が低下しているとともに反応電流が増大している。

[0042] 本実施形態では、イオン液体13bとメディエータ13cが相互作用の高い組み合わせとなっており、還元電極13最表面での被還元体の拡散が少なくなっていると考えられる。この結果、本実施形態では、 CO_2 還元反応での電荷移動が効率的となり、反応過電圧が低下するとともに反応電流が増大したものと推測される。

[0043] CO_2 還元反応は、 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{ギ酸} (\text{HCOOH}) \rightarrow \text{メタノール} (\text{CH}_3\text{OH})$ の順に変化する多段階反応である。電解液中にイミダゾールを分散させた比較例2では、被還元体がギ酸の段階で電極表面から拡散し、 CO_2 還元反応をメタノール生成まで進行させることが難しい。これに対し、本実施形態では、伝導性が高く、メディエータ13cおよび被還元体（反応物）の内包性が高いイオン液体13bの単分子膜を基材13a表面に形成することで、被還元体がギ酸の段階で電極表面から拡散することを抑制でき、上記多段階反応が円滑に進行すると考えられる。

[0044] 図5は、本実施形態のCO₂還元装置1において、基材13a、イオン液体13b、メディエータ13cの組み合わせを変化させてCO₂の還元を行った実施例の電流密度とメタノール生成効率を示している。図5では、イオン液体13bあるいはメディエータ13bを用いることなくCO₂の還元を行った比較例も示している。なお、カソード電位を-0.8V/Ag/AgClとした。

[0045] 基材13aは、実施例1～7、比較例1、3、4では金を用い、実施例8では白金を用い、実施例9、比較例2では銅を用いた。イオン液体13bは、実施例1～9、比較例4ではP原子を含むリン酸系のイオン液体13bを用いた。比較例1～3では、イオン液体13bを用いなかった。

[0046] メディエータ13cは、実施例1、8、9、比較例1、2ではイミダゾールを用い、実施例2、比較例3ではピリジンを用い、実施例3では3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールを用い、実施例4では1-メチルイミダゾールを用い、実施例5では2-メチルイミダゾール、実施例6では1,2-ジメチルイミダゾールを用い、実施例7では4-ジメチルイミダゾールを用いた。比較例4ではメディエータ13cを用いなかった。

[0047] 図5に示すように、本実施形態の還元電極13を用いた実施例1～9では、メタノール生成効率が13%～28%となった。イオン液体13bを用いず、メディエータ13cを用いた比較例1～3では、メタノール生成効率が1～6%となった。さらに、イオン液体13bを用い、メディエータ13cを用いなかった比較例4では、メタノール生成効率が0%となった。つまり、本実施形態では、比較例よりも高いメタノール生成効率を得られている。

[0048] 実施例1～9の中では、基板12aとして金を用いた場合が、他の金属と比較してメタノール生成効率が高くなっている。また、実施例1～9の中では、基板12aとして金を用い、メディエータ13cとしてイミダゾールを用いた場合が最もメタノール生成効率が高くなっている。

[0049] なお、基材13aとして用いられた金属の種類は、例えばXPSによる元素分析により判断可能である。基材13a表面におけるイオン液体13bの

単分子膜の有無は、例えば電気化学的還元方法（すなわち電氣的な単分子膜の脱離）によって判断できる。イオン液体 13b の単分子膜の種類は、例えば XRS や EDX を用いた元素分析により判断できる。メディエータ 13c の種類は、例えば XPS、EDS、ガスクロマトグラフィなどによって分析可能である。

[0050] 以上説明した本実施形態によれば、基材 13a 表面にイオン液体 13b の単分子膜を形成し、基材 13a とイオン液体 13b の間にメディエータ 13c を内包させることで、CO₂還元反応を行った際のメタノール生成効率を向上させることができる。また、本実施形態によれば、CO₂還元反応において、反応過電圧が低下するとともに、反応電流が増大している。このため、メタノールの絶対的な生成量を増大させることができる。

[0051] （他の実施形態）

メディエータ 13c は、上記実施形態で例示した窒素含有芳香族化合物に限定されないが、イオン液体 13b として上記一般式（2）で表される有機化合物を用いる場合には、窒素含有芳香族化合物の反応電位が $-1.0\text{ V} / \text{Ag} / \text{AgCl}$ より正側に小さいことが望ましい。すなわち、イオン液体 13b として上記一般式（2）で表される有機化合物を用いる場合には、 $-1.0\text{ V} / \text{Ag} / \text{AgCl}$ 程度の電位でイオン液体 13b の単分子膜が基材 13a から還元脱離するおそれがある。このため、反応電位が $-1.0\text{ V} / \text{Ag} / \text{AgCl}$ より正側に小さい窒素含有芳香族化合物をメディエータ 13c として用いることで、CO₂還元反応中にイオン液体 13b の単分子膜が基材 13a から還元脱離することを回避できる。

[0052] 本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は当該実施形態や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

[請求項1] 金属あるいは金属酸化物によって構成されている基材（13a）と

、

下記的一般式（1）で表されるとともに、前記基材の表面に単分子膜を形成するイオン液体（13b）と、

前記基材と前記イオン液体との間に内包される窒素含有芳香族化合物（13c）と、

を備える二酸化炭素還元電極であって

一般式（1）において、

MはP原子またはN原子であり、

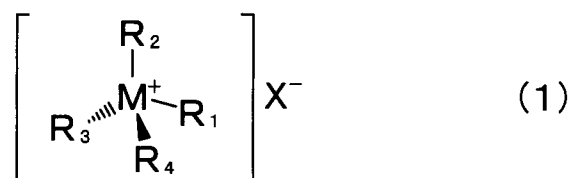
$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数1～30のアルコキシアルキル基、炭素数1～30のアミノアルキル基、炭素数1～30のパーフルオロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、またはカルボニル基を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基を表し、

nを1～3の整数としたとき、 R_n と R_{n+1} は結合して環状構造を有していてもよく、

$R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、-SH基、-SS-基、-S-基、-COOH基、-NH₂基、シラノール基、リン酸基、アルケニル基、アルキニル基、アジ基からなる群から選ばれる一種以上の結合性官能基を有し、

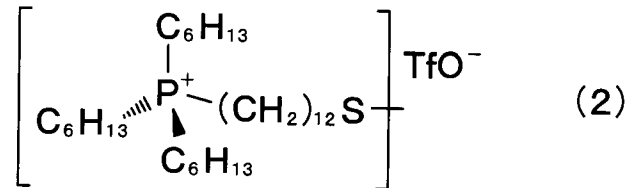
X⁻は対陰イオンを表す二酸化炭素還元電極。

[化1]



[請求項2] 前記イオン液体は、下記の一般式（2）で表される請求項1に記載の二酸化炭素還元電極。

[化2]



[請求項3] 前記イオン液体の前記結合性官能基が、前記基材の表面の金属あるいは金属酸化物と化学結合を形成している請求項1または2に記載の二酸化炭素還元電極。

[請求項4] 前記基材は、金、白金、銀、銅、スズ、チタンからなる群から選ばれる一種以上の金属あるいは金属酸化物によって構成されている請求項1ないし3のいずれか1つに記載の二酸化炭素還元電極。

[請求項5] 前記窒素含有芳香族化合物は、芳香環の構成原子の1以上がN原子となっている複素芳香族化合物であり、

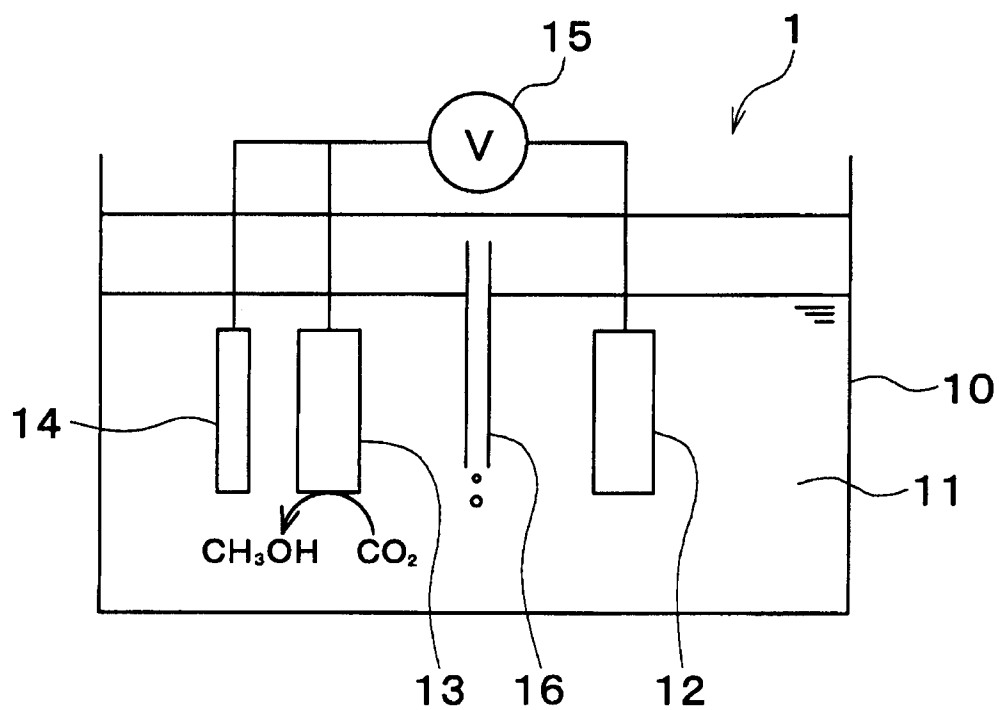
芳香環の構成原子と結合する1以上の水素が、直鎖低級アルキル基、分岐鎖低級アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ピリジル基からなる群から選ばれる一種以上で置換されている請求項1ないし4のいずれか1つに記載の二酸化炭素還元電極。

[請求項6] 前記窒素含有芳香族化合物は、イミダゾール、メチルイミダゾール、ジメチルイミダゾール、トリアゾール、ピリジン、ジメチルアミノピリジンからなる群から選ばれる一種以上である請求項5に記載の二酸化炭素還元電極。

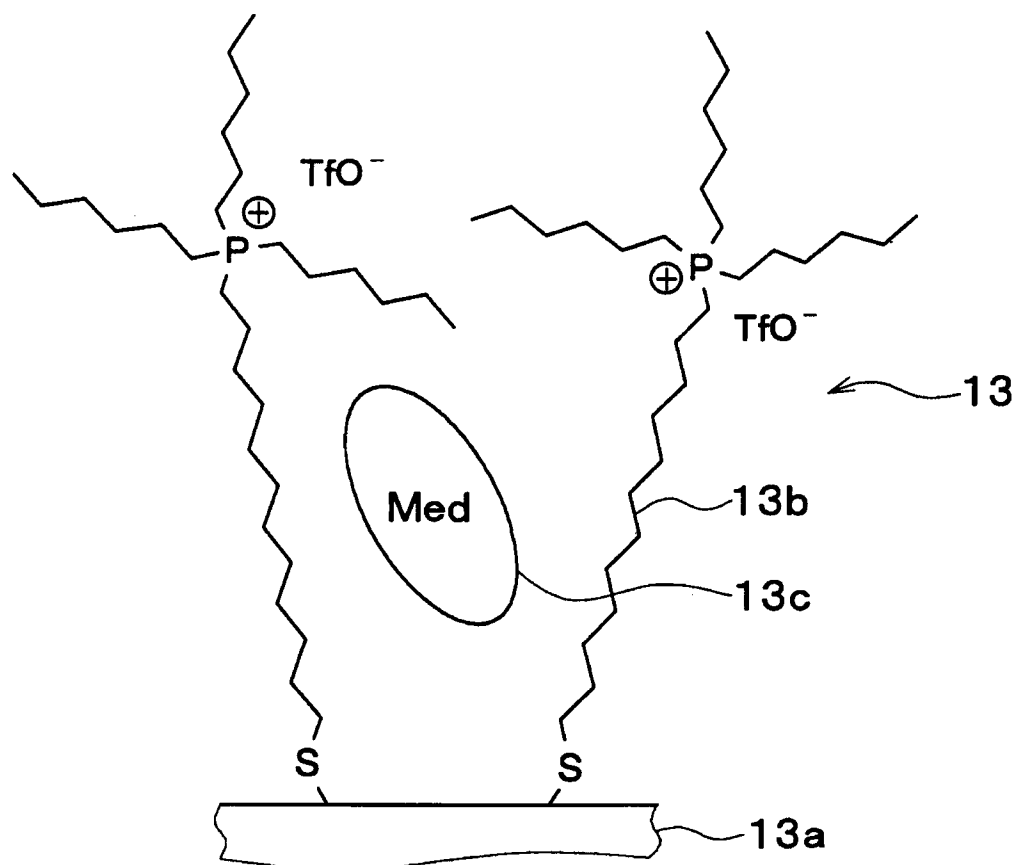
[請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1つに記載の二酸化炭素還元電極（13）と、
酸化電極（12）と、
前記二酸化炭素還元電極および前記酸化電極が浸漬された電解液（11）と、

前記電解液に二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給部（１６）と、
を備える二酸化炭素還元装置。

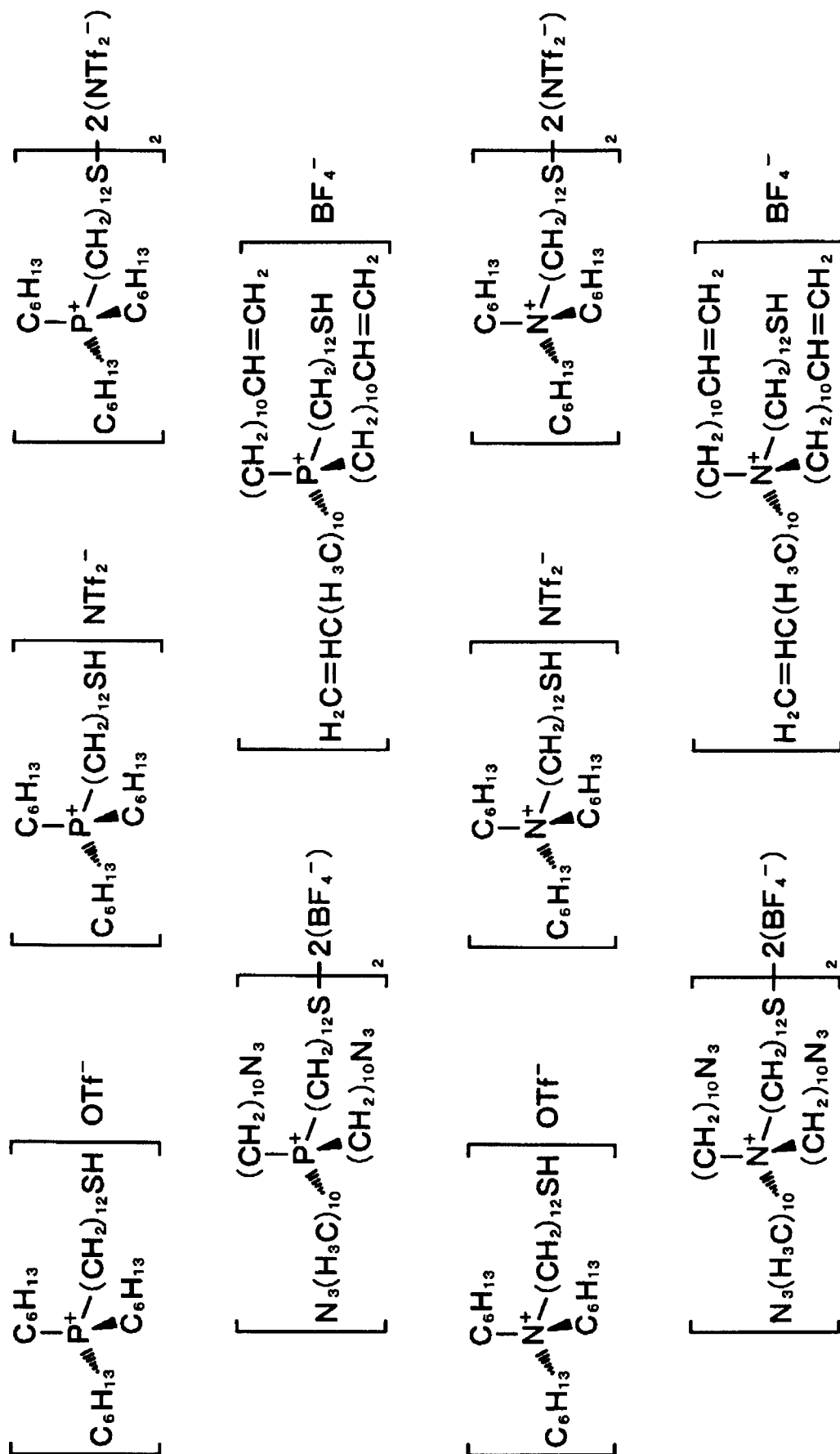
[図1]



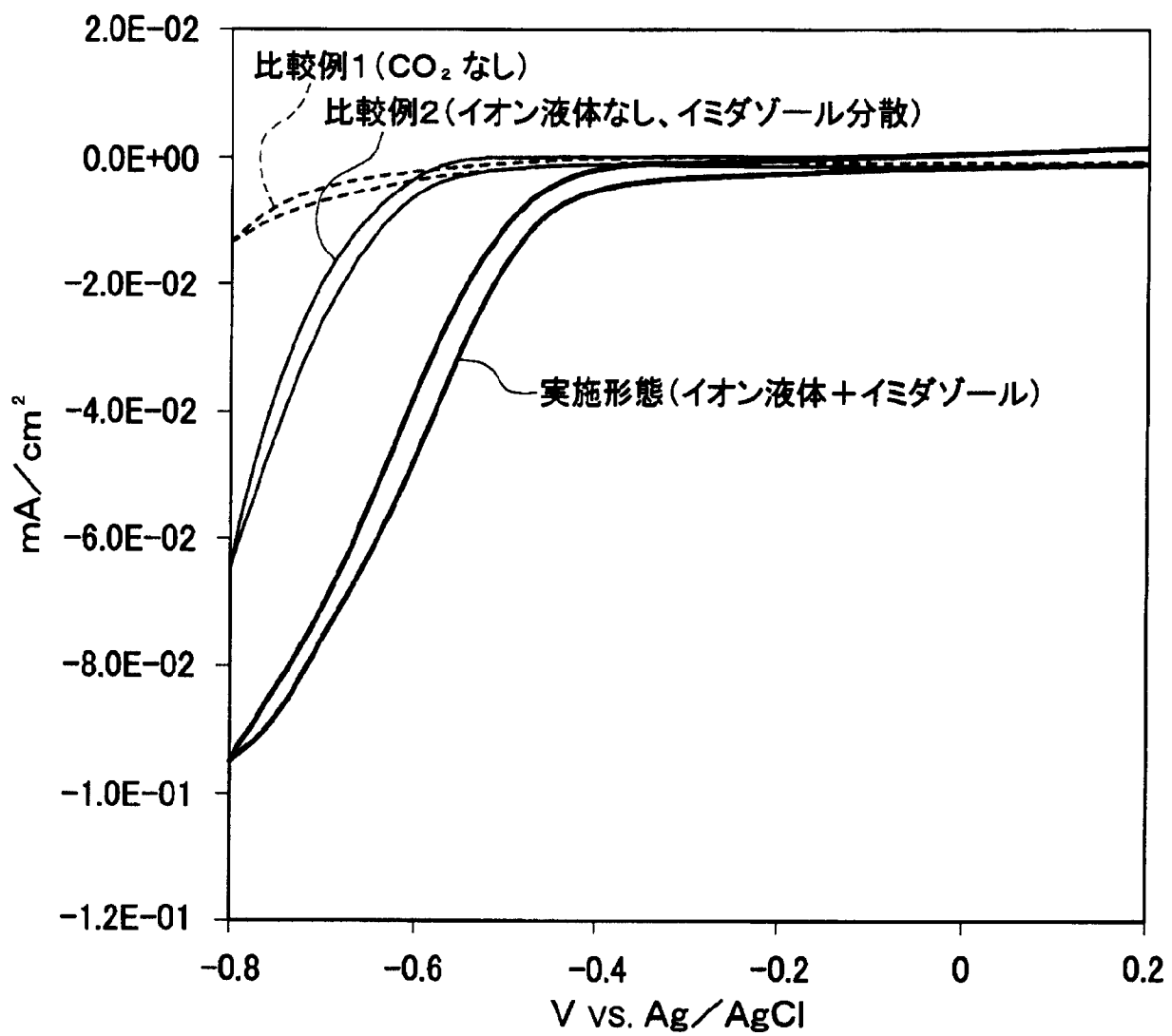
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

カソード電位: -0.8V/AgAgCl

	基板	イオン液体	メディエータ	電流密度 (mA/cm ²)	メタノール生成効率
実施例1	金	リン酸系	イミダゾール	-1.5E-01	28%
実施例2	金	リン酸系	ピリジン	-9.0E-02	20%
実施例3	金	リン酸系	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	-3.5E-02	13%
実施例4	金	リン酸系	1-メチルイミダゾール	-5.0E-02	15%
実施例5	金	リン酸系	2-メチルイミダゾール	-1.0E-01	25%
実施例6	金	リン酸系	1,2-ジメチルイミダゾール	-7.0E-02	16%
実施例7	金	リン酸系	4-ジメチルアミノピリジン	-1.0E-01	20%
実施例8	白金	リン酸系	イミダゾール	-1.0E-01	15%
実施例9	銅	リン酸系	イミダゾール	-1.0E-01	24%
比較例1	金	—	イミダゾール	-1.3E-01	6%
比較例2	銅	—	イミダゾール	-3.5E-01	1%
比較例3	金	—	ピリジン	-1.2E-01	5%
比較例4	金	リン酸系	—	-1.0E-02	0%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B11/06(2006.01)i, C25B3/04(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)

C25B11/06, C25B3/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X <u>A</u>	JP 2012-167045 A (Nagoya Institute of Technology), 06 September 2012 (06.09.2012), paragraphs [0016] to [0023], [0031] to [0032], [0051] to [0065]; fig. 14 (Family: none)	1-4 <u>5-7</u>
A	WO 2015/133127 A1 (Denso Corp.), 11 September 2015 (11.09.2015), entire text; all drawings & JP 2015-180765 A	1-7
A	JP 2012-184132 A (Nagoya Institute of Technology), 27 September 2012 (27.09.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

☒ 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
01 May 2017 (01.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/136776 A1 (Toshiba Corp.), 17 September 2015 (17.09.2015), entire text; all drawings & JP 2015-175020 A & US 2016/0376717 A1 a whole document	1-7
A	JP 2015-513616 A (Liquid Light, Inc.), 14 May 2015 (14.05.2015), entire text; all drawings & US 2013/0180865 A1 a whole document & US 8845878 B2 & WO 2013/134418 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25B11/06(2006.01)i, C25B3/04(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. C25B11/06, C25B3/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	JP 2012-167045 A（国立大学法人 名古屋工業大学）2012.09.06, [0016] - [0023]、[0031] - [0032]、[0051] - [0065]、図14（ファミリーなし）	1-4 <u>5-7</u>
A	WO 2015/133127 A1（株式会社デンソー）2015.09.11, 全文、全図 & JP 2015-180765 A	1-7
A	JP 2012-184132 A（国立大学法人 名古屋工業大学）2012.09.27, 全 文、全図（ファミリーなし）	1-7

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

「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

「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

01.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

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）

大塚 徹

4 E

3949

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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	WO 2015/136776 A1 (株式会社東芝) 2015.09.17, 全文、全図 & JP 2015-175020 A & US 2016/0376717 A1, a whole document	1-7
A	JP 2015-513616 A (リキッド・ライト・インコーポレーテッド) 2015.05.14, 全文、全図 & US 2013/0180865 A1, a whole document & US 8845878 B2 & WO 2013/134418 A1	1-7