(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/176141 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/033310

(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

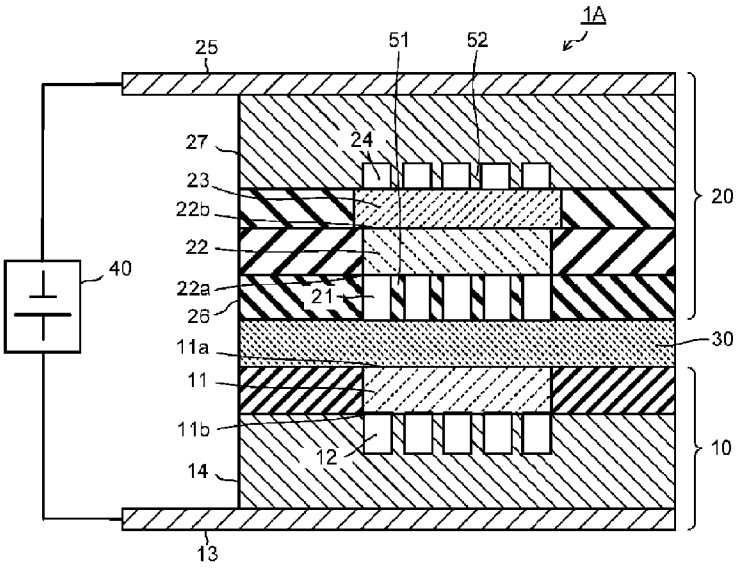
(30) 優先権データ：
特願 2018-049895 2018年3月16日(16.03.2018) JP

(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). 塚越 隆行(**TSUKAGOSHI Takayuki**); 〒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**

(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 22 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 22, a gas flow path 24 that supplies carbon dioxide to the cathode 22, and a hydrophobic porous body 23 disposed between the cathode 22 and the gas flow path 24; and a separator 30 that separates the anode unit 10 from the cathode unit 20.

WO 2019/176141 A1

[続葉有]

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).

(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１８番１４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：

— 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１１と、アノード１１にアノード溶液を供給するアノード溶液流路１２とを備えるアノード部１０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２２と、カソード２２にカソード溶液を供給するカソード溶液流路２１と、カソード２２に二酸化炭素を供給するガス流路２４と、カソード２２とガス流路２４との間に配置された疎水性多孔質体２３とを備えるカソード部２０と、アノード部１０とカソード部２０とを分離するセパレータ３０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。このようなカソードのガス拡散層に適度な疎水性を付与することによって、触媒近傍における液体（カソード溶液）と気体（CO_2ガス）との供給バランスを図っている。ガス拡散層には、カソードに電流を流すために、電気導電性を有する材料が用いられ、例えばカーボンペーパーが用いられている。ガス拡散層として用いられるカーボンペーパーには、適度な疎水性に基づくガス拡散効率を高めつつ、導電性を保つために、例えばフッ素樹脂のような疎水性樹脂が５～１０％程度含浸される。

[0005] 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を生成する反応を実施した場合、例えばカソードのガス拡散層における疎水性の不均一性が一因となり、カソード溶液がCO_2のガス流路側に浸透するといった不具合が生じる場合がある。カソード溶液がCO_2のガス流路に混入すると、ガス流路で圧力上昇が発生し、それにより触媒近傍における気液の供給バランスが崩れ、セル電圧の変動を引き起こすおそれがある。さらに、CO_2のガス流路にカソード溶液中の電解質が析出し、ガス流路が閉塞するおそれもある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１３－５４４９５７号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｚｅｎｇｃａｌ Ｌｉｕ ｅｔ ａｌ．， Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ＣＯ2 Ｕｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ， １５， ｐ．５０－５６（２０１５）

非特許文献2：Ｓｉｎｃｈａｏ Ｍａ ｅｔ ａｌ．， Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ， １６１（１０）， Ｆ１１２４－Ｆ１１３１（２０１４）

発明の概要

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、カソード溶液のCO_2のガス流路への混入を抑制すること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。

[0009] 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ガス流路との間に配置された疎水性多孔質体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

[0010] [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]実施形態の電解セルにおけるカソードでの反応を示す図である。

[図5]第１の実施形態の電解セルにおけるCO_2ガス流路、疎水性多孔質体、カソード、およびカソード溶液流路を示す図である。

[図6]第２の実施形態の電解セルを示す断面図である。

[図7]第３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]実施例の二酸化炭素電解装置におけるガス生成成分の生成選択性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012]（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１（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、カソード２２、疎水性多孔質体２３、CO_2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、図示しない一対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２２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。

[0013] アノード１１は、アノード溶液中の水（H_2O）の酸化反応を生起し、酸素（O_2）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（O_2）や水（H_2O）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気的に接している。

[0014] 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（Ｍｎ－Ｏ）、酸化イリジウム（Ｉｒ－Ｏ）、酸化ニッケル（Ｎｉ－Ｏ）、酸化コバルト（Ｃｏ－Ｏ）、酸化鉄（Ｆｅ－Ｏ）、酸化スズ（Ｓｎ－Ｏ）、酸化インジウム（Ｉｎ－Ｏ）、酸化ルテニウム（Ｒｕ－Ｏ）、酸化リチウム（Ｌｉ－Ｏ）、酸化ランタン（Ｌａ－Ｏ）等の二元系金属酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｏ、Ｌａ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｌａ－Ｏ、Ｓｒ－Ｆｅ－Ｏ等の三元系金属酸化物、Ｐｂ－Ｒｕ－Ｉｒ－Ｏ、Ｌａ－Ｓｒ－Ｃｏ－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。

[0015] 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。

[0016] カソード２２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（C_2H_5OH）、エチレングリコール（$C_2H_6O_2$）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２２は、カソード溶液流路２１に面する第１の面２２ａと、疎水性多孔質体２３と接する第２の面２２ｂとを有する。カソード溶液流路２１は、カソード溶液がカソード２２およびセパレータ３０と接するように、カソード２２とセパレータ３０との間に配置されている。CO_2ガス流路２４は、CO_2ガスが疎水性多孔質体２３を介してカソード２２と接するように、疎水性多孔質体２３のカソード２２と接する面と反対側の面に面している。

[0017] 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、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カソード溶液が導入および排出される。カソード溶液は、カソード２２およびセパレータ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。また、ランド（凸部）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。

[0018] 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

、疎水性多孔質体２３を介してカソード２２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２２とは反対側の面と電気的に接している。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。

[0019] カソード２２は、図２に示すように、ガス拡散層２２１とその上に設けられたカソード触媒層２２２とを有している。ガス拡散層２２１とカソード触媒層２２２との間には、図３に示すように、ガス拡散層２２１より緻密な多孔質層２２３を配置してもよい。図４に示すように、ガス拡散層２２１はCO_2ガス流路２４側に配置され、カソード触媒層２２２はカソード溶液流路２１側に配置される。なお、図４では図示を省略したが、ガス拡散層２２１とCO_2ガス流路２４との間には疎水性多孔質体２３が配置される。カソード触媒層２２２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。

[0020] ガス拡散層２２１は、カソード集電板２５からカソード２２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ンクロス等により構成される。さらに、カソード触媒層２２２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２２１としてのカーボンペーパーやカーボン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ンクロス等に含有させることによって、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２２１を得ることができる。多孔質層２２３は、カーボンペーパーやカーボン

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。

[0021] 上述したように、ガス拡散層２２１はカーボンペーパーやカーボン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２２１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２２１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２２１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２２１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CO_2ガスとの接触効率が低下するおそれがある。ガス拡散層２２１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２２１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CO_2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CO_2ガスとの反応性を十分に高めることができない。

[0022] 図４の模式図に示すように、カソード触媒層２２２においてはカソード溶液流路２１からカソード溶液やイオンが供給および排出され、ガス拡散層２２１においてはCO_2ガス流路２４から疎水性多孔質体２３を介してCO_2ガスが供給され、またCO_2ガスの還元反応の生成物が排出される。ガス拡散層２２１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２２２には主としてガス拡散によりCO_2ガスが到達する。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は、ガス拡散層２２１とカソード触媒層２２２との境界近傍で主として生起し、ガス状の生成物はCO_2ガス流路２４から主として排出され、液状の生成物はカソード溶液流路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２２２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。

[0023] カソード触媒層２２２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２２２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。

[0024] カソード触媒層２２２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２２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。

[0025] 疎水性多孔質体２３は、図１や図５に示すように、カソード２２のガス拡散層２２１とCO_2ガス流路２４との間に配置され、CO_2ガス流路２４から供給されるCO_2ガスをガス拡散層２２１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２２に浸透したカソード溶液をブロックし、CO_2ガス流路２４へのカソード溶液の流入を阻止する機能を有する。カソード溶液のCO_2ガス流路２４への流入を阻止することによって、CO_2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CO_2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、CO_2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、CO_2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１Ａの特性やその持続性を高めることが可能になる。

[0026] 図１に示した構造を有する電解セル１Ａにおいては、カソード集電板２５から疎水性多孔質体２３を介してカソード２２に電流を流すために、疎水性多孔質体２３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２３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。

[0027] 疎水性多孔質体２３は、前述したガス拡散層２２１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２３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２３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。

[0028] さらに、疎水性多孔質体２３は、CO_2ガス流路２４から供給されるCO_2ガスをガス拡散層２２１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２３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２３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２３の面積は、カソード２２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２２の面積より大きいことが好ましい。疎水性多孔質体２３を面積Ａ、カソード２２の面積Ｂとしたとき、面積Ｂに対する面積Ａの比（Ａ／Ｂ）は１．２以上であることが好ましい。

[0029] セパレータ３０は、アノード１１とカソード２２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。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。後述するように、アノード溶液やカソード溶液としてアルカリ溶液を使用し、主として水酸化物イオン（OH^-）の移動を想定した場合、セパレータ３０はアニオン交換膜で構成することが好ましい。ただし、イオン交換膜以外にもアノード１１とカソード２２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。

[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-}）、および炭酸水素イオン（HCO_3^-）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。溶液の電気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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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、炭素化合物として一酸化炭素（ＣＯ）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一酸化炭素に限られるものではない。炭素化合物は、前述したようにメタン（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（C_2H_5OH）、エチレングリコール（$C_2H_6O_2$）等であってもよく、さらに還元生成物である一酸化炭素をさらに還元し、上記したような有機化合物を生成してもよい。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。

[0035] まず、主に水（H_2O）を酸化して水素イオン（H^+）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２２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（H_2O）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H_2Oが酸化されて、酸素（O_2）と水素イオン（H^+）とが生成される。

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \quad \cdots (1)$$

[0036] 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、セパレータ３０、およびカソード溶液流路２１内のカソード溶液中を移動し、カソード２２付近に到達する。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^-）とカソード２２付近に移動したH^+とによって、二酸化炭素（CO_2）の還元反応が生じる。具体的には、下記の（２）式に示すように、CO_2ガス流路２４からカソード２２に供給されたCO_2が還元されてＣＯが生成される。

$$2CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2CO + 2H_2O \quad \cdots (2)$$

[0037] 次に、主に二酸化炭素（CO_2）を還元して水酸化物イオン（OH^-）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２２との間に電源４０から電流を供給すると、カソード２２付近において、下記の（３）式に示すように、水（H_2O）と二酸化炭素（CO_2）が還元されて、一酸化炭素（ＣＯ）と水酸化物イオン（OH^-）とが生成される。水酸化物イオン（OH^-）はアノード１１付近に拡散し、下記の（４）式に示すように、水酸化物イオン（OH^-）が酸化されて酸素（O_2）が生成される。

$$2CO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2CO + 4OH^- \quad \cdots (3)$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad \cdots (4)$$

上述した主に水素イオン（H^+）が生成する反応過程、および主に水酸化物イオン（OH^-）が生成する反応過程のいずれにおいても、アノード１１では

酸素（O_2）が生成され、またカソード２２ではCO_2が還元されて炭素化合物が生成される。

[0038] 従来のCO_2ガス流路２４がカソード２２（例えばガス拡散層２２１）と直接面したセル構造においては、カソード溶液がCO_2ガス流路２４まで浸透するおそれがあり、これによりカソード溶液がCO_2ガス流路２４に混入する。CO_2ガス流路２４において、CO_2ガスとカソード溶液との気液二相流が発生すると圧力が上昇してしまう。圧力上昇によりカソード触媒層２２２へのCO_2ガスの過剰供給が生じ、触媒近傍におけるCO_2ガスとカソード溶液との供給バランスが崩れ、セル出力の変動を引き起こしてしまうおそれがある。また、CO_2ガス流路２４に混入したカソード溶液の電解質が析出し、CO_2ガス流路２４が閉塞してしまうおそれもある。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２２（例えばガス拡散層２２１）とCO_2ガス流路２４との間に疎水性多孔質体２３が設けられているため、カソード溶液は疎水性多孔質体２３によりブロックされ、CO_2ガス流路２４へのカソード溶液の混入を防止することができる。従って、カソード溶液のCO_2ガス流路２４への混入に起因するセル出力の変動やCO_2ガス流路２４の閉塞が抑制され、電解セル１Ａの特性や持続性を高めることができる。

[0039] （第２の実施形態）

次に、図６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について説明する。図６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、カソード部２０、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る。電解セル１Ｂは、第１の実施形態と同様に、図示しない一対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６に示す電解セル１Ｂにおいて、アノード１１およびカソード２２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６に示す電解セル１Ｂにおいて、カソード集電板２５はカソード溶液流路２１を構成する第２の流路板２６とカソード２２との間に配置されており、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。カソード集電板２５は、カソード２２（例えばカソード触媒層２２２）と接しており、これにより電気的に導通されている。カソード集電板２５を第２の流路板２６とカソード２２との間に配置するにあたって、カソード溶液流路２１を流れるカソード溶液がカソード２２と接することを妨げないように、カソード集電板２５には開口率が４０％以上の開口部２５ａが設けられている。カソード溶液流路２１を流れるカソード溶液は、開口部２５ａを介してカソード２２と接することが可能とされている。カソード集電板２５の開口部２５ａは、カソード溶液流路２１を構成する開口部（第２の流路板２６に設けられた開口部２６ａ）と一致していることが好ましい。カソード集電板２５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。

[0041] カソード集電板２５を第２の流路板２６とカソード２２との間に配置することによって、疎水性多孔質体２３に絶縁体を用いることができる。ここで、疎水性多孔質体２３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１の実施形態の電解セル１Ａにおいて、疎水性多孔質体２３の電気伝導性が低下すると、疎水性多孔質体２３の抵抗によりＩＲロスが増加してCO_2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２の実施形態の電解セル１Ｂにおいては、疎水性多孔質体２３を絶縁体で構成することができるため、疎水性多孔質体２３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。

[0042] すなわち、第２の実施形態の電解セル１Ｂにおいては、疎水性多孔質体２３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２３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。第２の実施形態の電解セル１Ｂにおいて、疎水性多孔質体２３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く、７０質量％以上であることがより好ましく、実質的に１００質量％であることがさらに好ましい。疎水性多孔質体２３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ＰＴＦＥ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２３を用いることで、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１Ｂの特性やその持続性を高めることができる。

[0043] （第３の実施形態）

次に、図７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について説明する。図７に示す二酸化炭素の電解セル１Ｃ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１Ｃ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７に示す電解セル１Ｃにおいて、カソード集電板２５がカソード２２と疎水性多孔質体２３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１Ｂとは異なっている。

[0044] カソード集電板２５は、カソード２２（例えばガス拡散層２２１）と接しており、これにより電気的に導通されている。カソード集電板２５をカソード２２と疎水性多孔質体２３との間に配置するにあたって、CO_2ガス流路２４を流れるCO_2ガスがカソード２２と接することを妨げないように、カソード集電板２５のガス拡散層２２１と接する領域２５ｂ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２２１と接する領域２５ｂ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２５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。

[0045] カソード集電板２５をカソード２２と疎水性多孔質体２３との間に配置す

ることによって、第２の実施形態と同様に、疎水性多孔質体２３に絶縁体を用いることができる。従って、疎水性多孔質体２３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３の実施形態の電解セル１Ｃにおいては、第２の実施形態と同様に、疎水性多孔質体２３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２３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２３におけるフッ素樹脂の含有量や具体的な構成材料は、第２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２３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１Ｃの特性やその持続性を高めることができる。

実施例

[0046] 次に、実施例およびその評価結果について述べる。

[0047] （実施例１）

図６に構成を示した二酸化炭素の電解セル１Ｂ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１Ｂ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。

[0048] カソード溶液流路２１には、カソード溶液タンク６５、流量制御部（ポンプ）６６、基準電極６７、圧力制御部６８、廃液タンク６９を有する第２の溶液系統が接続されており、カソード溶液をカソード溶液流路２１に供給するように構成されている。CO_2ガス流路２４には、流量制御部７０を介してCO_2ガスボンベ７１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７２を介して気液分離部７３に送られ、さらに生成物収集部７４に送られる。生成物収集部７４

には、電解セル性能検出部７５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７６により制御される。

[0049] 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２×２ｃｍに切り出したものを使用した。

[0050] カソード２２の触媒層には、金ナノ粒子が担持されたカーボン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、金ナノ粒子が担持されたカーボン粒子と純水、ナフィオン溶液、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。金ナノ粒子の担持量は１５．１質量％であった。この塗布溶液をエアーブラシに充填し、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。塗布後に純水で３０分間流水洗浄し、その後に過酸化水素水に浸漬してＩＰＡ等の有機物を酸化除去した。２×２ｃｍの大きさに切り出しカソード（電極面積Ｄ＝４ｃｍ^2）とした。なお、Ａｕの塗布量は塗布溶液の金ナノ粒子とカーボン粒子の混合量から約０．４ｍｇ／ｃｍ^{2}と見積もられた。

[0051] 電解セル１Ｂ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２３、カソード２２、カソード集電板２５、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、さらにボルトで締め付けて作製した。疎水性多孔質体２３には、厚さが８０μｍ、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、アニオン交換膜を用いた。アノード１１のIrO_2／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CO_2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。

[0052] 図８に示した電解装置を以下の条件で運転した。CO_2ガス流路にCO_2ガスを２０ｓｃｃｍで供給し、カソード溶液流路に水酸化カリウム水溶液（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流し、CO_2の電解反応を行い、その際のセル電圧、カソード電位、アノード電位を収集した。また、CO_2ガス流路から出力されるガスの一部を収集し、CO_2還元反応もしくは水の還元反応により生成されるＣＯもしくはH_2ガスの生成量をガスクロマトグラフにより分析した。ガス濃度からＣＯ生成選択性S_{CO}［％］およびH_2生成選択性S_{H2}［％］を以下の式を用いて算出した。

[0053] [数1]

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{CO}+C_{H2}}$$

[数2]

$$S_{H2} = \frac{C_{H2}}{C_{CO}+C_{H2}}$$

ここで、C_{CO}はＣＯの濃度［ｐｐｍ］、C_{H2}はH_2の濃度［ｐｐｍ］である。

[0054] カソード溶液に１Ｍ　ＫＯＨを用いて、電流密度を変化させた際のセル電圧の時間変化を図９に示す。電極面積は４ｃｍ^{2}であった。ここで、セル電圧とはカソード－アノード間の電位差である。カソード電位は、飽和ＫＣｌ溶液Ａｇ／ＡｇＣｌ基準電極に対する電位である。図９に示すように、６００秒間において、セル電圧の時間変動が小さく、広い電流密度範囲において、安定的に動作していることが分かる。図１０に全電流密度（絶対値）に対する生成選択性を示す。生成選択性は３００ｓ～５２０ｓの間にテドラーバック（サンプリングバック）に収集したガス中のＣＯおよびH_2の濃度より算出した。ＣＯ生成選択性は９７％以上とＣＯ生成選択性の高い良好な特性が得

られていることが分かる。

[0055] 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

[0056] １，１Ａ，１Ｂ，１Ｃ…二酸化炭素の電解セル、１０…アノード部、１１…アノード、１２…アノード溶液流路、１３…アノード集電板、２０…カソード部、２１…カソード溶液流路、２２…カソード、２３…疎水性多孔質体、２４…CO_2ガス流路、２５…アノード集電板、３０…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ガス流路との間に配置された疎水性多孔質体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] 前記カソードは、前記カソード溶液流路に面する触媒層と、前記疎水性多孔質体と接するガス拡散層とを備え、前記疎水性多孔質体は前記ガス拡散層と前記ガス流路との間に配置されている、請求項１に記載の電解セル。

[請求項3] 前記疎水性多孔質体は、疎水性物質として５０質量％以上のフッ素樹脂を含む、請求項１または請求項２に記載の電解セル。

[請求項4] 前記疎水性多孔質体は、疎水性物質として５０質量％以上のフッ素樹脂を含み、

前記ガス拡散層は、疎水性物質として５質量％以上１０質量％以下のフッ素樹脂を含む、請求項２に記載の電解セル。

[請求項5] 前記疎水性多孔質体は、４０％以上９０％以下の空隙率を有する、請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の電解セル。

[請求項6] 前記アノード部は、前記アノードと電気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、前記カソードと電気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] 前記カソード集電板は、前記カソード溶液流路と前記カソードとの間に配置されている、請求項６に記載の電解セル。

[請求項8] 前記カソード集電板は、前記カソードと前記疎水性多孔質体との間に配置されている、請求項６に記載の電解セル。

[請求項9] 前記カソード集電板は、開口率が４０％以上の開口部を有する、請求項７または請求項８に記載の電解セル。

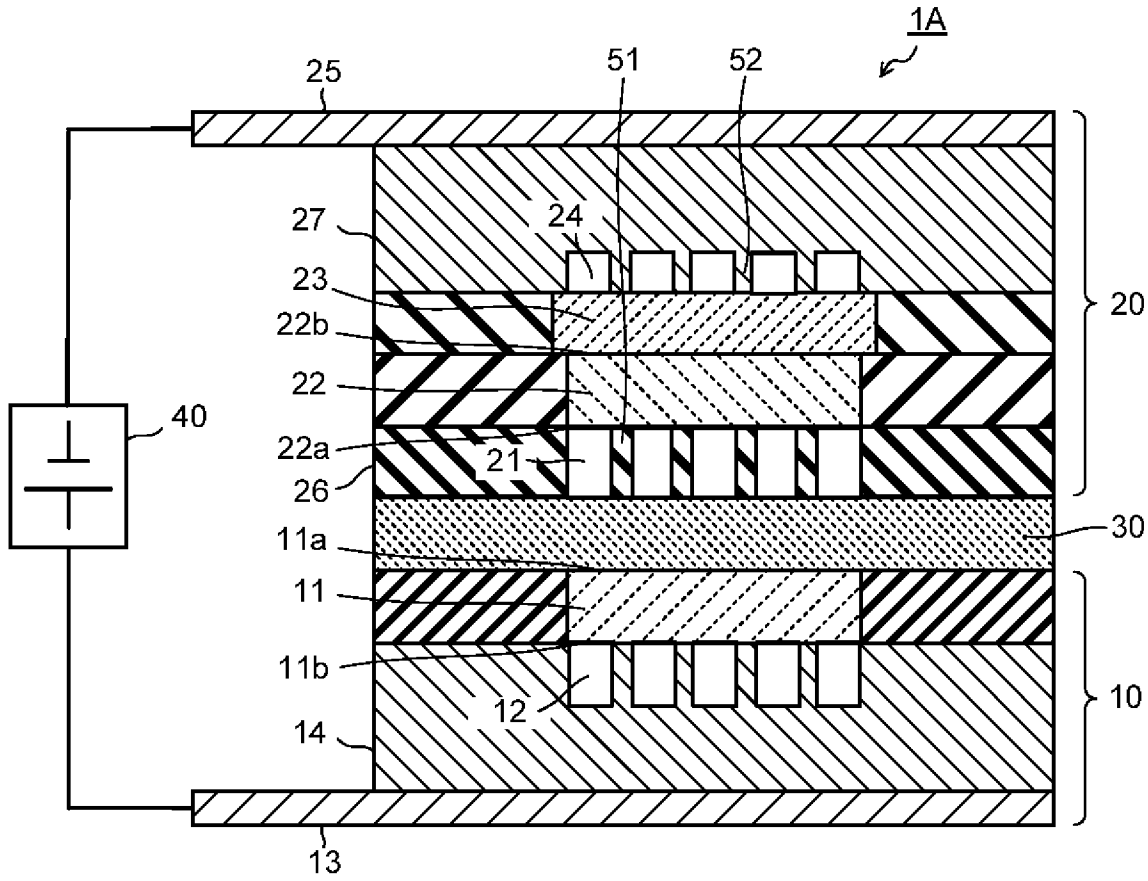
[請求項10] 前記疎水性多孔質体の面積は、前記カソードの面積より大きい、請求項１ないし請求項９のいずれか１項に記載の電解セル。

[請求項11] 請求項１ないし請求項１０のいずれか１項に記載の電解セルと、

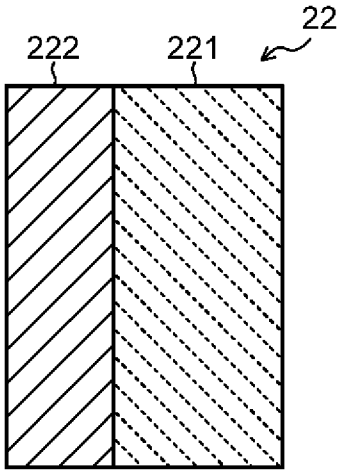
前記電解セルの前記アノードと前記カソードとの間に電流を流す電源と

を具備する二酸化炭素の電解装置。

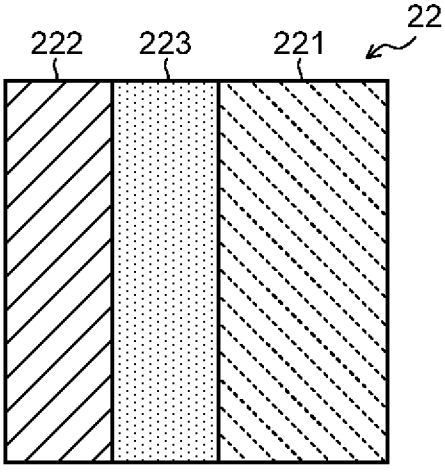
[図1]


1A
25
51
52
27
24
23
22b
22
40
22a
21
26
20
11a
30
11
11b
12
10
14
13

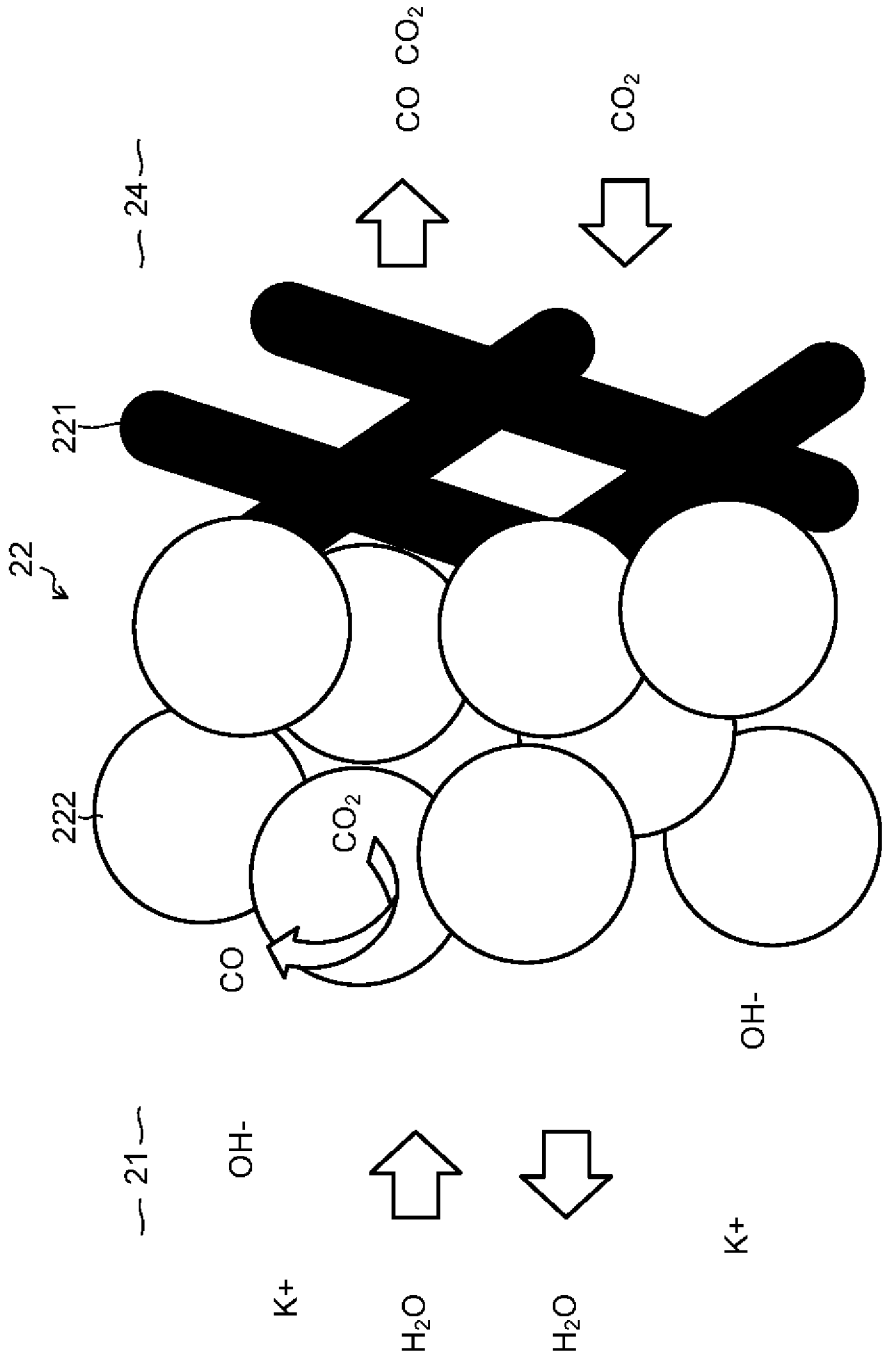
[図2]


22
222
221

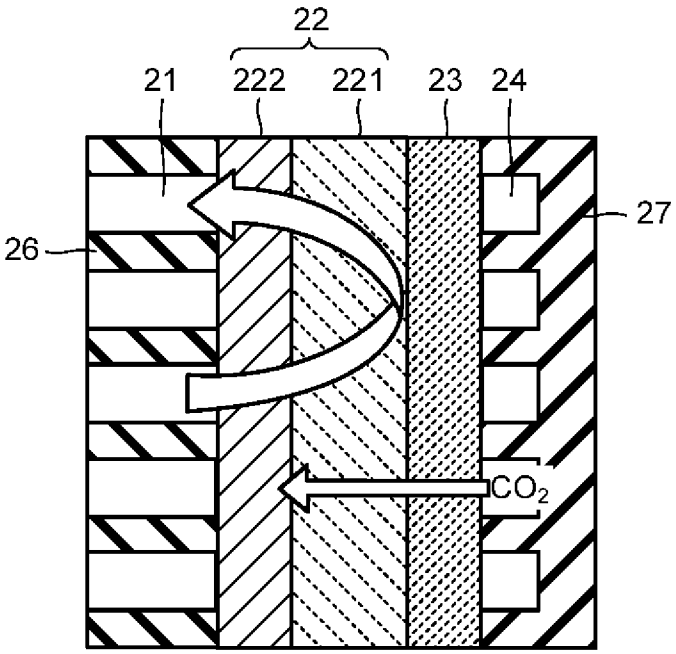
[図3]


22
222
223
221

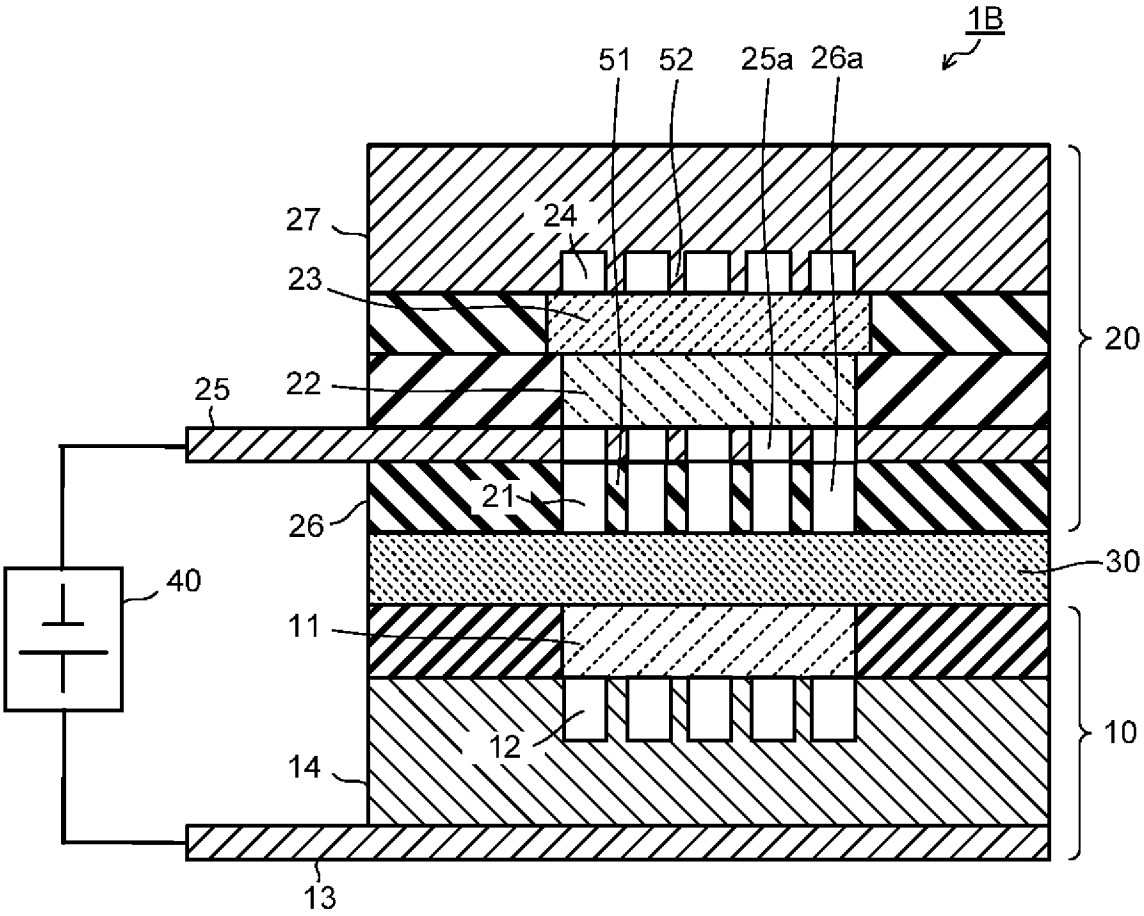
[図4]



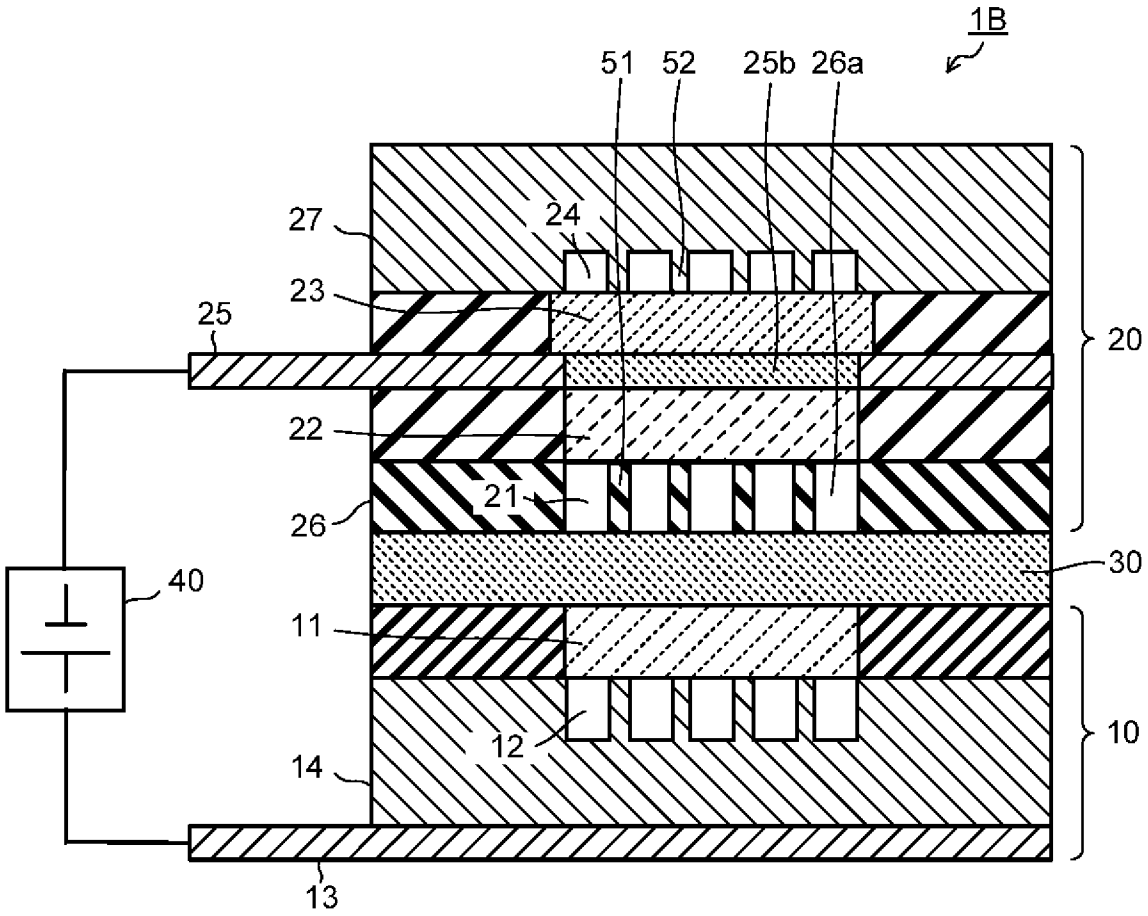
[図5]


22
21
222
221
23
24
27
26
CO_2

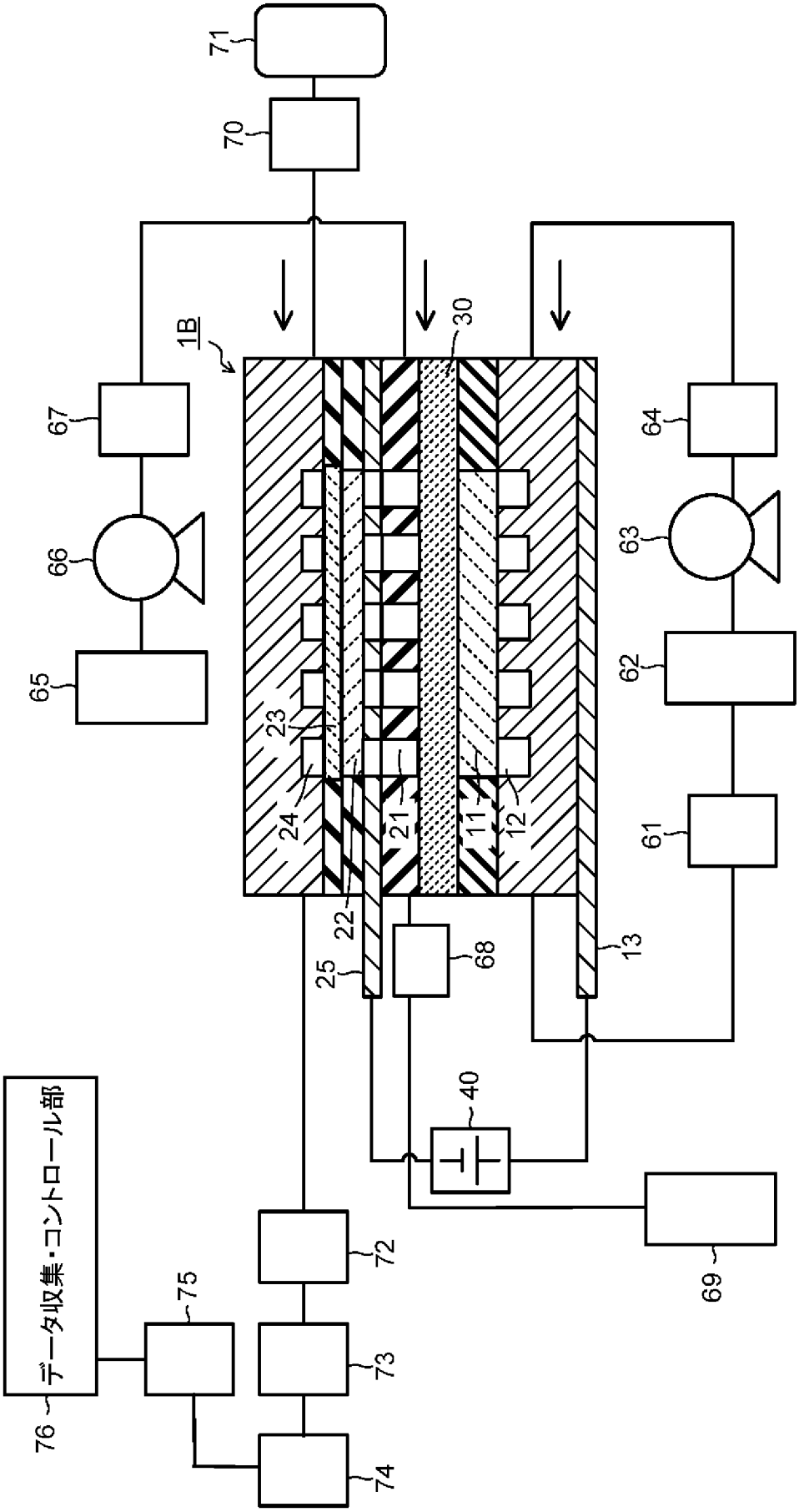
[図6]


1B
51
52
25a
26a
27
24
23
22
25
21
26
40
30
11
12
14
13
20
10

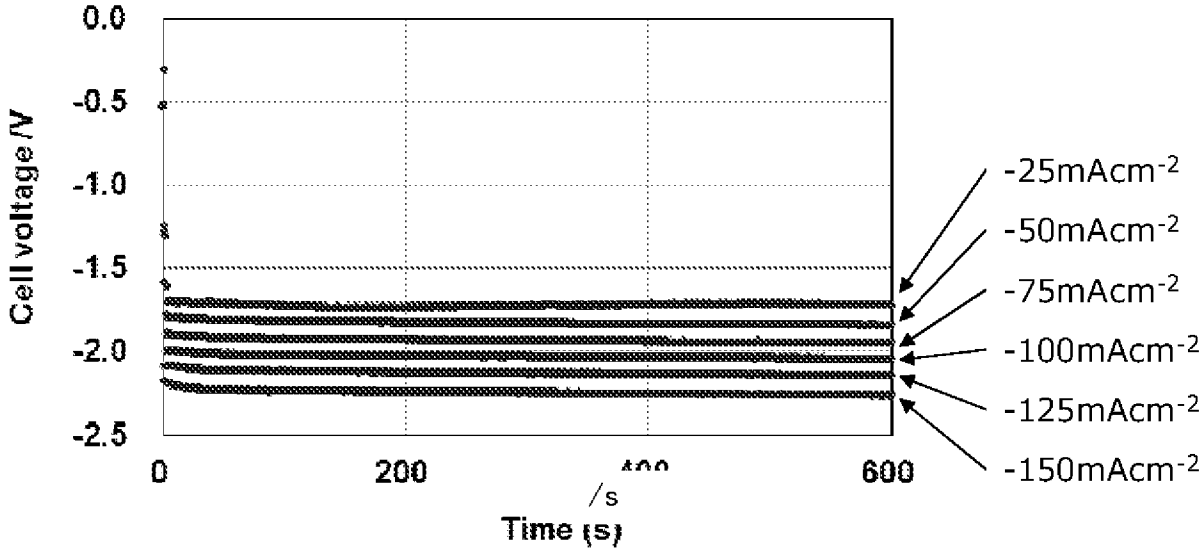
[図7]



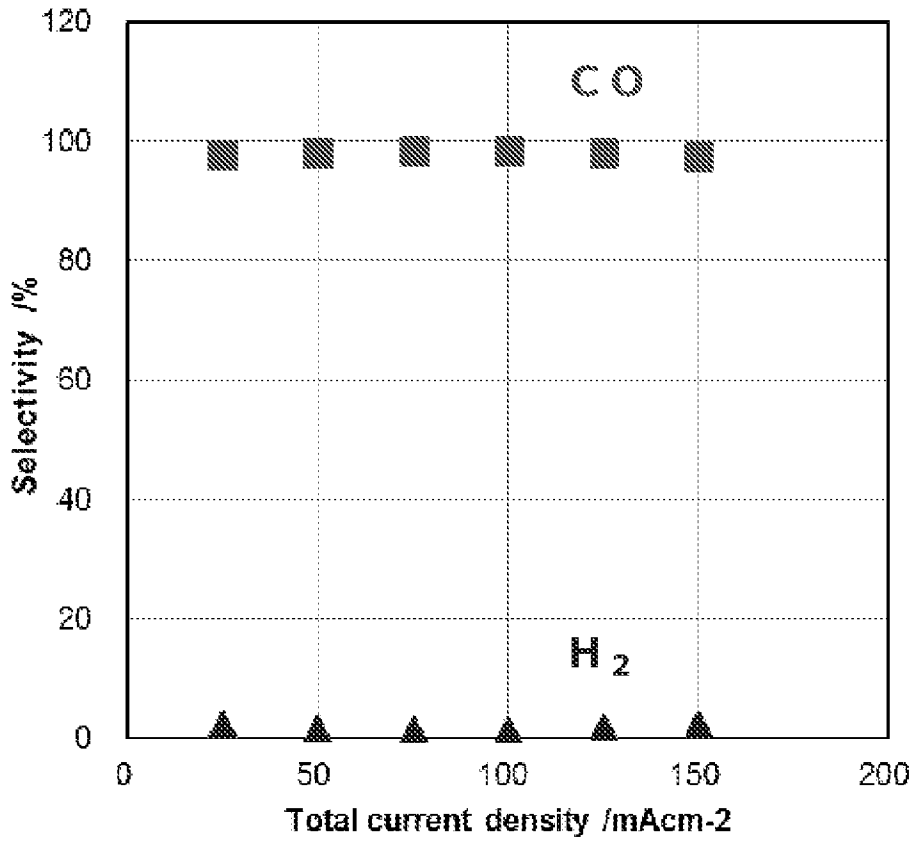
[図8]


71
70
1B
30
67
64
66
63
65
62
23
24
21
11
12
61
22
25
68
13
40
72
69
75
73
76
74
データ収集・コントロール部

[図9]


0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
Cell voltage /V
0
200
600
/s
Time (s)
-25mAcm-2
-50mAcm-2
-75mAcm-2
-100mAcm-2
-125mAcm-2
-150mAcm-2

[図10]


120
100
80
60
40
20
0
Selectivity /%
CO
H2
0
50
100
150
200
Total current density /mAcm-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/033310

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	1-11
A	JP 2014-167146 A (JFE STEEL CORPORATION) 11 September 2014 (Family: none)	1-11

☐ 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 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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３３３１０

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	1-11
A	JP 2014-167146 A (ＪＦＥスチール株式会社) 2014.09.11, (ファミリーなし)	1-11

☐　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	国際調査報告の発送日
２３．１０．２０１８	０６．１１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｅ　９２６５
坂本　薫昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５