

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-510884
(P2019-510884A)

(43) 公表日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 G	4 K O 1 1
C 2 5 B 13/08 (2006.01)	C 2 5 B 13/08 3 O 1	4 K O 2 1
C 2 5 B 11/08 (2006.01)	C 2 5 B 11/08	
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-551990 (P2018-551990)	(71) 出願人	512249135 ダイオキサイド マテリアルズ, インコーポレイティド アメリカ合衆国, フロリダ 33431, ボカラトン ファウ ブールバード 39 98, スイート 300
(86) (22) 出願日	平成28年8月2日 (2016.8.2)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成30年11月30日 (2018.11.30)	(74) 代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/045210	(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則
(87) 国際公開番号	W02017/176306	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(87) 国際公開日	平成29年10月12日 (2017.10.12)		
(31) 優先権主張番号	15/090, 477		
(32) 優先日	平成28年4月4日 (2016.4.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	15/158, 227		
(32) 優先日	平成28年5月18日 (2016.5.18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒層及び電解槽

(57) 【要約】

電気化学装置用の触媒層は、触媒活性元素及びイオン伝導性ポリマーを含む。イオン伝導性ポリマーは、正電荷を帯びた環状アミン基を含む。イオン伝導性ポリマーは、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ピペリジニウム、インドリウム、トリアジニウム、及びそれらのポリマーのうちの少なくとも1種を含む。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のうちの少なくとも1種を含む。本触媒層を含む電解槽において、電解槽へのフィードはCO₂又はH₂Oのうちの少なくとも一方を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒層を含む電解槽であって、前記触媒層が、触媒活性元素及びイオン伝導性ポリマーを含み、前記イオン伝導性ポリマーが、正電荷を帯びた環状アミン基を含み、さらに、二酸化炭素を含む反応物流が前記触媒層と接触する、電解槽。

【請求項 2】

前記イオン伝導性ポリマーが、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペペリジニウム、インドリウム又はトリアジニウムのうちの 1 種又は 2 種以上を含む、請求項 1 に記載の電解槽。

【請求項 3】

前記イオン伝導性ポリマーが、イミダゾリウム、ピリジニウム又はピラゾリウムのうちの 1 種又は 2 種以上を含む、請求項 2 に記載の電解槽。

【請求項 4】

前記イオン伝導性ポリマーが、スチレン、ビニルベンジル誘導体又はそれらのポリマーのうちの少なくとも 1 種も含む、請求項 2 に記載の電解槽。

【請求項 5】

前記触媒活性元素が、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 又は Nd のうちの 1 種又は 2 種以上を含む、請求項 1 に記載の電解槽。

【請求項 6】

前記触媒活性元素が、Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Bi 又は In のうちの 1 種又は 2 種以上を含む、請求項 5 に記載の電解槽。

【請求項 7】

前記電解槽が、アノードと、カソードと、それらの間に挟まれたポリマーのイオン伝導膜と、前記カソードと接触する二酸化炭素を含む前記反応物流と、及び、前記カソードから前記アノードに電流を向けるための電力供給源を含む、請求項 2 に記載の電解槽。

【請求項 8】

前記イオン伝導性膜が、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペペリジニウム、インドリウム又はトリアジニウムのうちの 1 種又は 2 種以上を含むポリマーを含む、請求項 7 に記載の電解槽。

【請求項 9】

前記イオン伝導膜がイミダゾリウムを含む、請求項 8 に記載の電解槽。

【請求項 10】

前記イミダゾリウムがアルキルイミダゾリウムである、請求項 9 に記載の電解槽。

【請求項 11】

前記アルキルイミダゾリウムが 1 - メチルイミダゾリウム又はテトラメチルイミダゾリウムのうちの 1 つである、請求項 10 に記載の電解槽。

【請求項 12】

前記アルキルイミダゾリウムがテトラメチルイミダゾリウムである、請求項 11 に記載の電解槽。

【請求項 13】

電気化学装置用の触媒層であって、触媒活性元素及びイオン伝導性ポリマーを含み、前記イオン伝導性ポリマーが、

(a) 正電荷を帯びた環状アミン基；及び

(b) スチレンのポリマー又はコポリマー；

を含む、電気化学装置用の触媒層。

【請求項 14】

前記イオン伝導性ポリマーが、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペペリジニウム、インドリウム又はトリアジニウ

10

20

30

40

50

ムのうちの1種又は2種以上を含む、請求項13に記載の触媒層。

【請求項15】

前記イオン伝導性ポリマーが、イミダゾリウム、ピリジニウム又はピラゾリウムのうちの1種又は2種以上を含む、請求項14に記載の触媒層。

【請求項16】

前記触媒活性元素が、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又はNdのうちの1種又は2種以上を含む、請求項14に記載の触媒層。

【請求項17】

前記触媒活性元素が、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Sn, Bi, Co, In, Ru又はRhのうちの1種又は2種以上を含む、請求項16に記載の触媒層。

【請求項18】

前記触媒活性元素が、Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Bi又はInのうちの1種又は2種以上を含む、請求項17に記載の触媒層。

【請求項19】

前記触媒層中の前記イオン伝導性ポリマーの質量が、前記触媒層中の前記触媒活性元素の質量の64%未満である、請求項18に記載の触媒層。

【請求項20】

前記イオン伝導性ポリマーの質量が、前記触媒層中の前記触媒活性元素の質量の少なくとも1%、かつ、10%以下である、請求項19に記載の触媒層。

【請求項21】

前記触媒層が元素状炭素も含む、請求項13に記載の触媒層。

【請求項22】

前記炭素がカーボンブラックである、請求項21に記載の触媒層。

【請求項23】

前記電気化学装置が電解槽である、請求項13に記載の触媒層。

【請求項24】

前記電解槽の動作によって、CO、OH⁻、HCO⁻、H₂CO、(HCO₂)⁻、HCOOH、H₂O₂、CH₃OH、CH₄、C₂H₄、CH₃CH₂OH、CH₃COO⁻、CH₃COOH、C₂H₆、O₂、H₂、(COOH)₂又は(COO⁻)₂のうちの1種又は2種以上を含む電解生成物が生じる、請求項23に記載の触媒層。

【請求項25】

請求項13に記載の触媒層を含む電解槽であって、前記電解槽が、反応物流インプットを有し、前記電解槽への前記反応物流がCO₂又はH₂Oのうちの少なくとも一方を含む、電解槽。

【請求項26】

前記電解槽がアノード及びカソードを有し、前記触媒層が前記アノード又はカソードのうちの少なくとも一方と電氣的に接触している、請求項25に記載の電解槽。

【請求項27】

前記カソードにCO₂が供給される、請求項26に記載の電解層。

【請求項28】

前記触媒層が前記カソードと電氣的に接触している、請求項26に記載の電解槽。

【請求項29】

前記アノードに水が供給される、請求項26に記載の電解槽。

【請求項30】

前記水フィードが電解質も含む、請求項29に記載の電解槽。

【請求項31】

前記電解質が、炭酸塩、炭酸水素塩又は水酸化物のうちの少なくとも1種である、請求項30に記載の電解槽。

10

20

30

40

50

【請求項 3 2】

請求項 1 3 に記載の触媒層を含む電気化学装置であって、前記電気化学装置がセンサーである、電気化学装置。

【請求項 3 3】

請求項 1 3 に記載の触媒層を含む電気化学装置であって、前記装置が燃料電池である、電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

政府の利益に関する声明

10

本発明は、少なくとも部分的に、ARPA-E契約番号DE-AR-0000345及びDE-AR0000684のもとに米国政府の支援によってなされた。政府は本発明に一定の権利を有する。

【0002】

本発明の分野は電気化学である。記載されている装置、システム及び組成物は、有用な生成物への二酸化炭素の電気化学的変換、水の電解、燃料電池を用いた発電、及び電気化学的な水浄化に関係する。

【背景技術】

【0003】

地球温暖化を抑制して環境を保護する 1 つの方法として、工業施設や発電所からの二酸化炭素 (CO_2) の排出を削減することが望まれている。炭素隔離として知られている 1 つの解決法は、 CO_2 の捕捉と貯蔵を伴う。多くの場合、 CO_2 は単に埋め込まれるだけである。 CO_2 を単に埋め込むか貯蔵する代わりに、別の製品に変換して有益な用途に供することができるならば有益である。

20

【0004】

長年にわたって、 CO_2 を有用生成物に変換するために、多くの電気化学的方法が提案されている。これらのプロセス及びそれらの関連する触媒のいくつかは、米国特許第3,959,094号、第4,240,882号、第4,349,464号、第4,523,981号、第4,545,872号、第4,595,465号、第4,608,132号、第4,608,133号、第4,609,440号、第4,609,441号、第4,609,451号、第4,620,906号、第4,668,349号、第4,673,473号、第4,711,708号、第4,756,807号、第4,818,353号、第5,064,733号、第5,284,563号、第5,382,332号、第5,457,079号、第5,709,789号、第5,928,806号、第5,952,540号、第6,024,855号、第6,660,680号、第6,664,207号、第6,987,134号、第7,157,404号、第7,378,561号及び第7,479,570号；米国特許出願第2008/0223727号；Hori, Y., "Electrochemical CO_2 reduction on metal electrodes", *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008), pages 89-189; Gattrell, M. et al. "A review of the aqueous electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons at copper", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006), pages 1-19; 並びにDuBois, D., *Encyclopedia of Electrochemistry*, 7a, Springer (2006), pages 202-225で議論されている。

30

【0005】

化学変換のために電気化学セルを利用するプロセスは、長年にわたって知られている。一般的に、電気化学セルは、アノードと、カソードと、電解質とを含む。所望の化学反応を促進するために、アノード、カソード及び/又は電解質の上に触媒を配置することができる。動作中、反応物又は反応物を含む溶液がセルに供給される。電解セルでは、次に、所望の電気化学反応を促進するために、アノードとカソードとの間に電圧が印加される。カソード及びアノードを名付ける約束事は、カソードが、そこで化学還元が起こる電極であることに留意されたい。これは、電解セル（電解槽としても知られている。化学的酸化還元反応を起こすために電気エネルギーが供給される装置。）の場合、通常の動作時に外部回路において自発的な電気化学反応により電気が生じるガルバニ電池（燃料電池や電池など）とは異なる。いずれの場合も、化学種はカソードから電子を獲得し、それによって、より陰性になり、その形式酸化数が減少する。

40

50

【0006】

電気化学セルがCO₂変換システムとして使用される場合、CO₂、炭酸塩又は炭酸水素塩を含む反応物がセルに供給される。セルに電圧が印加され、CO₂が反応して新たな化合物を形成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在の課題の1つは、高電流を得るには、低電圧効率で又は共反応物の連続的添加で、CO₂の変換のために電気化学セルを動作させる必要があることである。例えば、Schmidt et al., Electrochemical Reduction of CO₂ (2016年5月17日に最後にアクセスされた http://www.sccer-hae.ch/resources/Talks/08_Krause_Power_to_Value.pdfで入手可能) は、600 mA/cm²の電流を達成するために6ボルト以上を印加することが必要であることを報告している。これは21%の電気効率に相当する。Verma, S. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18: p. 7075-7084は、セルに3M KOHを連続的に供給することによって、3Vのセル電位で400 mA/cm² (42%の電気効率)を達成することができることを見出した。残念ながら、KOHがリサイクルされる場合に、KOHはCO₂と反応してKHCO₃を生成する。Vermaらは、電流がKHCO₃中で電流が40 mA/cm²に低下することを見出した。

【0008】

他の反応物を連続的に導入する必要なく、(a) 妥当なエネルギー効率(少なくとも40%)、(b) 妥当な電流(150 mA/cm²超)、及び(c) 妥当な選択率(50%超)を達成するCO₂の変換のための電気化学セルは、電気化学分野において著しい進歩を示すであろう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施形態において、電解槽カソード触媒層は、より低い電圧で高い電流を得ることを可能にする。触媒層は、1種又は2種以上の触媒活性化学元素及びアニオン伝導性ポリマーを含み、イオン伝導性ポリマーは、正電荷を帯びた環状アミン基を含む。

【0010】

好ましくは、環状アミンは、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペリリジニウム、インドリウム、トリアジニウム、及びそれらのポリマーのうちの1種又は2種以上であり、より好ましくは、ポリマーは、イミダゾリウム、ピリジニウム及びピラゾリウムのうちの1種又は2種以上である。

【0011】

好ましくは、前記ピリジニウムは窒素に直接結合した水素を有しない。

【0012】

好ましくは、前記イミダゾリウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペリリジニウム、インドリウム、トリアジニウムは、水素が直接結合していない少なくとも1つの窒素を有する。

【0013】

好ましくは、このような正電荷を帯びた環状アミン基は芳香族である。

【0014】

好ましくは、触媒化学元素は、リスト：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から選ばれ、より好ましくは、触媒活性元素は、リスト：Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Sn, Bi, Co, In, Ru及びRhから選ばれ、最も好ましくは、触媒活性元素は、リスト：Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Bi及びInから選ばれる。

【0015】

10

20

30

40

50

好ましい一実施形態において、触媒層中のイオン伝導性ポリマーの質量は、触媒活性成分の質量の64%未満である。最も好ましくは、触媒層中のイオン伝導性ポリマーの質量は、触媒活性元素の質量の1~10%である。

【0016】

好ましい一実施形態において、触媒層は元素状炭素、最も好ましくはカーボンブラック、例えばCabot Corporation, 米国マサチューセッツ州ボストン (Boston) から商品名Vulcan XC-72Rとして入手可能である。

【0017】

触媒層は、電解槽、燃料電池、バッテリー又はセンサーの一部であることができる。

【0018】

好ましい一実施形態において、触媒層は電解槽の一部である。電解生成物としては、 CO 、 OH^- 、 HCO^- 、 H_2CO 、 $(\text{HCO}_2)^-$ 、 HCOOH 、 H_2O_2 、 CH_3OH 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COO^- 、 CH_3COOH 、 C_2H_6 、 O_2 、 H_2 、 $(\text{COOH})_2$ 、及び $(\text{COO}^-)_2$ が挙げられる。

【0019】

電解槽へのフィードは、 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及び H_2O のうちの少なくとも1つを含むことができる。

【0020】

触媒層は、アノード又はカソードと電気的に接触していてもよい。

【0021】

一実施形態において、触媒層は CO_2 電解槽の一部である。好ましくは、 CO_2 を電解槽のカソードに供給し、水をアノードに供給する。

【0022】

好ましい一実施形態において、水フィード (water feed) は、電解質、好ましくは炭酸塩、炭酸水素塩又は水酸化物を含む。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、電極に面するプレートの主表面に形成された反応物流チャネルを有する2つの流体流動場プレートの間に挟まれた膜電極アセンブリを含む燃料電池ハードウェアアセンブリの分解側面図である。

【図2】図2は、0% (200)、1% (201)、5% (202) 及び10% (203) のPSMIMC1が CO_2 電解槽カソード触媒層に添加された場合に、 5cm^2 セルのボルタモグラムがどのように変化するかを示し、ここで、百分率は、PSMIMC1の質量を銀の質量で割ったものとして計算される。

【図3】図3は、1% (210)、4% (211)、8% (212)、16% (213) 及び32% (214) のPSTMIMC1がカソード触媒層に添加された場合に、 5cm^2 の CO_2 電解槽のボルタモグラムがどのように変化するかを示す。

【図4】図4は、5x%のPSMPがカソード触媒層に添加された場合に、 5cm^2 の CO_2 電解槽セルのボルタモグラムがどのように変化するかを示す。

【図5】図5は、5%のPSPYがカソード触媒層に添加された場合に、 5cm^2 の CO_2 電解槽セルのボルタモグラムがどのように変化するかを示す。

【図6】図6は、セルが $600\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流で動作しているときに、 5cm^2 の CO_2 電解槽の電圧 (300) 及び選択性 (301) が経時的にどのように変化するかを示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本プロセスは、本明細書に記載の特定の方法、プロトコル及び試薬に限定されないことが理解されるべきである。というのは、これらは、当業者が理解するであろう範囲で変わりうるからである。本明細書で使用する用語は、特定の実施形態のみを説明するために使用され、プロセスの範囲を制限することを意図するものではないことも理解されるべきで

10

20

30

40

50

ある。本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形「a」、「an」及び「the」には、文脈上他に明示しない限り、複数形を含むことにも留意されたい。したがって、例えば、「リンカー (a linker)」への言及は、当業者に知られている1つ以上のリンカー及びその均等物への言及である。同様に、「及び/又は」という語句は、記載された場合の一方又は両方を示すために使用され、例えばA及び/又はBは、(A及びB)と(A又はB)を含む。

【0025】

他に定義しない限り、本明細書で用いられている技術用語及び科学用語は、本プロセスが関係する当業者によって一般的に理解されているものと同じ意味を有する。本プロセスの実施形態及びその様々な特徴及び有利な詳細は、非限定的な実施形態を参照してより詳しく説明し、及び/又は添付の図面に例示し、以下の説明において詳細に説明する。図面に示された特徴は必ずしも原寸に比例して描かれておらず、たとえ本明細書で明示的に述べられていなくても、当業者が認識するであろうように、一実施形態の特徴を他の実施形態で使用することができることに留意されたい。

10

【0026】

本明細書に記載されている数値範囲は、低い値から高い値までの間に少なくとも2単位の分離がある場合には、1単位の増分で低い値から高い値までのすべての値を含む。一例として、もし、成分の濃度、又は、例えばサイズ、角度サイズ、圧力、時間などのプロセス変数の値が、例えば1~98、具体的には20~80、より具体的には30~70である場合には、本明細書では、例えば15~85、22~68、43~51、30~32などの値を明示することを意図している。1未満の値の場合、1単位は0.0001、0.001、0.01又は0.1と適切にみなされる。これらは、具体的に意図されるものの例にすぎず、最低値と最高値との間のすべての数値の可能な組み合わせが同様に扱われる。

20

【0027】

さらに、すぐ下に、本物品及びプロセスに関する特定の用語を具体的に定義した「定義」セクションがある。特定の方法、装置及び材料が記載されているが、本明細書に記載されたものと類似又は等価な任意の方法及び材料が、本プロセス又は物品の実施又は試験において使用することができる。

【0028】

定義

本明細書で使用される「CO₂の電気化学的変換」という用語は、プロセスの任意の工程において二酸化炭素、炭酸塩又は炭酸水素塩が別の化学物質に変換される任意の電気化学的プロセスを指す。

30

【0029】

「ポリマー電解質膜」という用語は、一般的に複数の共有結合した負電荷を帯びた基を有するポリマーを含むカチオン交換膜と、一般的に複数の共有結合した正電荷を帯びた基を有するポリマーを含むアニオン交換膜の両方を指す。典型的なカチオン交換膜としては、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のE. I. Du Pont de Nemours and Company (DuPont)から商品名NAFIONで入手可能なペルフルオロスルホン酸ポリマーなどのプロトン伝導膜が挙げられる。

40

【0030】

アニオン交換ポリマーという用語は、複数の共有結合した正電荷を帯びた基を有するポリマーを指す。

【0031】

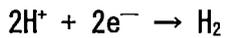
本明細書で使用される「アニオン交換膜電解槽」という用語は、アノードをカソードから分離するアニオン伝導性ポリマー電解質膜を有する電解槽を指す。

【0032】

本明細書で使用される、「HER」とも呼ばれる「水素発生反応」という用語は、ここでは電気化学反応

50

【化 1】



を指す。

【0033】

本明細書で使用される「MEA」という用語は、膜電極アセンブリを指す。膜電極アセンブリは、典型的には、膜の一方の面に取り付けられた又は近接するアノード層と、膜の反対側に取り付けられた又は近接するカソード層とを有する。

10

【0034】

用語「CV」は、サイクリックボルタンメトリー又はサイクリックボルタモグラムを指す。

【0035】

本明細書で使用される「ミリポア水 (Millipore water)」という用語は、少なくとも 18.2 メガオーム・cm の抵抗率を有するミリポア濾過システムによって生成された水である。

【0036】

本明細書で使用される「GC」という用語は、ガスクロマトグラフを指す。

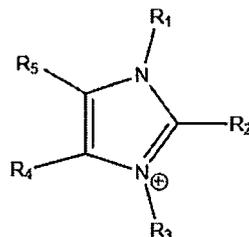
【0037】

本明細書で使用される「イミダゾリウム」という用語は、イミダゾール基を含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、素のイミダゾール (bare imidazole) 又は置換イミダゾールが包含される。具体的には、形態：

20

【0038】

【化 2】



30

【0039】

(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素、ハロゲン、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、環状アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。)

40

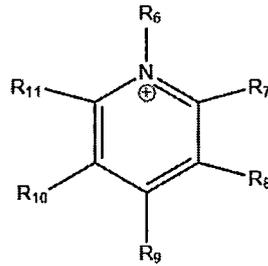
の配位子が包含される。

【0040】

本明細書で使用される「ピリジニウム」という用語は、ピリジン基を含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、プロトン化型の素のピリジン (bare pyridine) 又は置換されたピリジン又はピリジニウムが包含される。具体的には、形態：

【0041】

【化3】



10

【0042】

(式中、 $R_6 \sim R_{11}$ は、水素、ハロゲン、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、環状アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。)

の配位子が包含される。

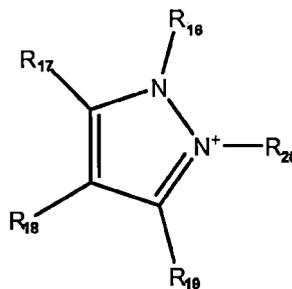
【0043】

本明細書で使用される「ピラゾリウム」という用語は、ピラゾリウム基を含む正に荷電した配位子を指す。これには、素のピラゾリウム (bare pyrazolium) 又は置換ピラゾリウムが包含される。具体的には、

20

【0044】

【化4】



30

【0045】

(式中、 $R_{16} \sim R_{20}$ は、水素、ハロゲン、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、環状アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。)

40

の配位子が包含される。

【0046】

本明細書で使用される「ホスホニウム」という用語は、リンを含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには置換リンが包含される。具体的には、形態：



(式中、 $R_{12} \sim R_{15}$ は、水素、ハロゲン、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、環状アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。)

50

の配位子が包含される。

【0047】

本明細書で使用される「正電荷を帯びた環状アミン」という用語は、環状アミンを含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、具合的には、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ピペリジニウム、インドリウム、トリアジニウム、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーが挙げられる。

【0048】

本明細書で使用される「電気化学装置 (electrochemical device)」という用語は、化学反応から電気エネルギーを生成するか、又は電気エネルギーの導入によって化学反応を促進することができる装置を指す。具体的には、バッテリー、燃料電池、電解槽、及び電気化学的リアクターが包含される。

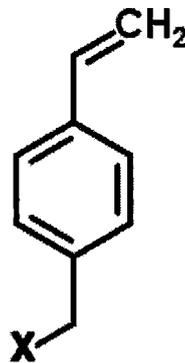
10

【0049】

本明細書で使用される「ビニルベンジル誘導体」という用語は、形態：

【0050】

【化5】



20

【0051】

の化学物質又はそのポリマーを指し、ここで、Xは、水素、ハロゲン、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、環状アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ピペリジニウム、インドリウム又はトリアジニウムである。そのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーなどが具体的に包含される。

30

【0052】

具体的説明

前述の一実施形態は、CO₂ 電気槽のアウトプットを改善する電解槽カソード触媒層である。

40

【0053】

図1は、リジッドな流動場プレート34及び36の間に挟まれた膜電極アセンブリ32を含み、流動場が典型的にはグラファイト又はグラファイト複合材料で形成された燃料電池ハードウェアアセンブリ30を示す。膜電極アセンブリ32は、2つの電極、すなわちアノード44とカソード46の間に挟まれたポリマー電解質(イオン交換)膜42からなる。アノード44及びカソード46は、典型的には、例えば炭素繊維紙などの多孔質導電性シート材料から形成され、平坦な主表面を有する。電極44及び46は、電気化学的に活性になるように、膜42との界面でそれらの主表面上に配置された触媒材料の薄層を有する。

【0054】

50

顕著な特徴は、電池の出力を向上させるために、アニオン伝導性ポリマーが触媒層に添加されていることである。

【 0 0 5 5 】

電気化学セル用の触媒層について、これまでに多くの記載がある。特許文献としては、米国特許第5,234,777号、第5,869,416号、第6,156,449号、第6,696,382号、第6,800,391号、第6,844,286号、第7,364,813号、第7,754,369号、第7,754,369号、第7,855,160号、第7,906,452号、第8,198,206号、第8,481,231号、第8,940,460号、第9,127,182号及び第9,160,008号；米国特許出願公開第2002/0034674号、第2002/0098405号、第2004/0023104号、第2004/0107869号、第2005/0151121号、第2006/0110631号、第2008/0248944号、第2010/0196785号、第2010/0285951号、第2011/0003071号、第2011/0166009号、第2011/0262828号、第2012/0094210号、第2012/0148936号、第2012/0171583号、第2012/0196741号、第2012/258381号、第2013/0260278号、第2014/0162170号、第2014/0220474号及び第2014/0228200号；並びに国際公開第WO2015/092371号及び第WO2015/124250号が挙げられる。しかし、ほとんどの場合、デュポン（DuPont）から商標Nafionで入手可能なものを包含する、ペルフルオロスルホン酸などの酸性ポリマーが使用される。酸性ポリマーは、CO₂の選択性を実質的に低下させるため、それらは、通常、実際のCO₂電解槽では有用でない。

10

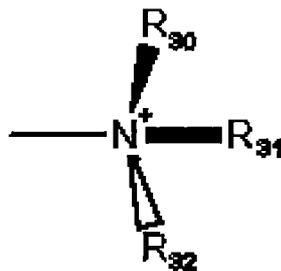
【 0 0 5 6 】

それらの触媒層中に複数の共有結合した正荷電を帯びた基を有するアニオン伝導性ポリマーを有するアニオン燃料電池の報告がいくつかある。例えば、米国特許第3,403,054号、第7,785,750号及び第8,257,872号；米国特許出願公開第20150171453号；国際公開第WO/2013/0137011号及び第WO/2012/078513号；並びにMatsuoka et al., Journal of Power Sources, Volume 150, 4 October 2005, pages 27-31に記載されている。しかしながら、これらの著者は、以下の形態のアミンを含むポリマーを使用する。

20

【 0 0 5 7 】

【 化 6 】



30

【 0 0 5 8 】

ここで、左側の結合がポリマーへの結合であり、R基は、水素、メチル又はエチルのいずれかであり、イミダゾリウム又はピラゾリウムのような正荷電を帯びた環状アミンではない。Siら（J. Mater. Chem. A, 2014. 2: p. 4413-4421）、Yanら（J. Power Sources, 2014. 250: p. 90-97）、及びSchauerら（Schauerの論文）Journal of Applied Polymer Science, 2015. 132: 42581は、イミダゾール官能化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）及びポリ（エーテルケトン）ポリマーを開示しているが、Schauerらの図2は、これらのポリマーがアルカリ条件下では不安定であるため、アルカリ電解槽での使用には適していないことを示している。

40

【 0 0 5 9 】

米国特許第6,841,285号は、「したがって、イミダゾール及びピラゾールは、プロトン伝導プロセスにおいて水素供与体及び受容体の両方として作用し得る。これらの化合物は膜システム内で増加した伝導性を示すことがあるが、燃料電池環境内での使用には適する

50

見込みはない」と述べている。例えば、C. Yangらによる最近の研究、Journal of Power Sources 103:1, 2001は、イミダゾール含浸膜が触媒を被毒することを報告している。

【0060】

イミダゾール及びピラゾールは、米国特許第6,841,285号の酸性条件下でプロトン化され、イミダゾリウム及びピラゾリウムイオンを形成するので、'285特許の含意は、イミダゾリウム及びピラゾリウムを触媒層に使用すべきでないということである。

【0061】

本研究は、'285特許における含意とは対照的に、イミダゾリウム、ピラゾリウム及びピリジニウムを含有するポリマーは、CO₂電解槽の性能を向上させることを示す。

【0062】

触媒層は、少なくとも1種の触媒活性元素を含んでいてもよい。本明細書で使用される「触媒活性元素」は、所望の反応において、CO₂又は関心のある別の化学種の電気化学的変換のための触媒として働くことができる化学元素を指す。特に、装置は、以下の触媒活性元素：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のうちの1種又は2種以上を含むことができる。研究から、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Sn, Bi, Co, In, Ru及びRhが良好に作用し、Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Bi及びInが特に良好に作用することが分かった。

【0063】

本発明の実施形態はまた、触媒層への導電性化学種の添加を含み、炭素は導電性の好ましい成分である。

【0064】

これ以上の詳細がなくても、上記の説明を用いて、当業者は、特許請求される電解槽を最大限に利用することができると考えられる。以下の実施例は例示的なものに過ぎず、特許請求された電解槽の全ての可能な実施形態、応用又は変更の網羅的なリストであることを意味するものではない。

【実施例】

【0065】

具体的実施例 1

この実施例の目的は、米国特許第6,841,285号の記載とは対照的に、触媒層へのイミダゾリウムを含有するポリマーの添加がCO₂電解槽の性能を向上させることを示すことである。

【0066】

本明細書でPSMIM(C1)と呼称するコポリマーを、米国特許出願第14/704,935号の合成経路に従って調製した。「PSMIM」は、ポリスチレンとポリ1-(p-ビニルベンジル)-3-メチルイミダゾリウムとのコポリマーを指す。

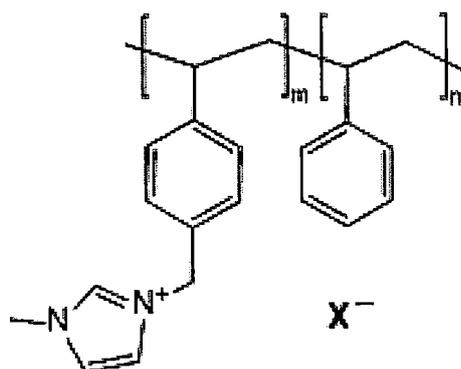
【0067】

10

20

30

【化7】



10

【0068】

ここで、 X^- はアニオンであり、 $m > 0$ 及び $n > 0$ である。

【0069】

スチレン (Sigma-Aldrich, ミズーリ州セントルイス (Saint Louis)) を tert-ブチルカテコール (TBC) 阻害剤除去剤 (Sigma-Aldrich 311340) に通すことによって、阻害剤フリーのスチレンを調製した。一般的に、40 ml の除去剤は、50 ml の透明な、抑制剤フリーのスチレンを得るのに十分である。同様の方法で同じ阻害剤除去剤により 4-ビニルベンジルクロリド (4-VBC) 中の阻害剤 TBC を除去した。

20

【0070】

次に、開始剤として AIBN (, ' -アゾイソブチロニトリル, Sigma-Aldrich) (0.5927 g, 全モノマー質量を基準として 0.90 質量%) を用いて、アルゴンガス下、油浴中で、クロロベンゼン (Sigma-Aldrich) (45 ml) 中の阻害剤フリーのスチレン (Sigma-Aldrich) (36.139 g, 350 mmol) 及び 4-ビニルベンジルクロリド (Sigma-Aldrich) (29.7272 g, 190 mmol) の溶液を 60 ~ 65 で 20 時間加熱することによって、ポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン) を合成した。このコポリマーを CH_3OH (メタノール) 中で沈殿させ、真空乾燥させた。

30

【0071】

「ポリスチレンメチルイミダゾリウムクロリド」(PSMIM) を、無水 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (Sigma-Aldrich) (30 mL) 中のポリ(4-VBC-co-St) (5.0034 g, 19.4 mmol) の溶液に、アルキルイミダゾールである 1-メチルイミダゾール (Sigma-Aldrich) (2.8650 g, 0.349 mmol) を添加することによって合成した。次に、混合物を約 30 で約 50 時間攪拌して、PSMIM 溶液を形成した。

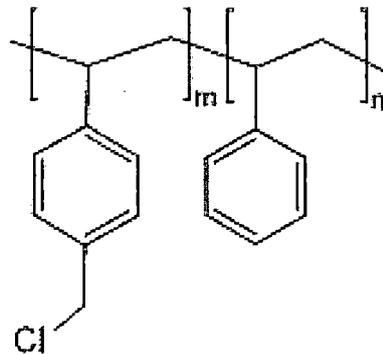
【0072】

本明細書で使用される「4-VBC-co-St」又は「ポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン)」は、スチレンと 4-ビニルベンジルクロリドとのコポリマーを指す：

40

【0073】

【化 8】



10

【0074】

ポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン)から出発してP S M I M - D V Bを合成した。1-メチルイミダゾール(Sigma-Aldrich)(3.912g, 47.7mmol)を、250ml三口丸底フラスコで、無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(Sigma-Aldrich)(105mL)中のポリ(4-VBC-co-St)(15.358g, 59.8mmol)の溶液に加えた。連続的に磁気攪拌しながら、混合物に、0.22mlのジビニルベンゼン(DVB)をDMF溶液(DVB濃度=0.0083g/ml)で、ピペットを通じて慎重に加えた。その後、0.22mlのAIBN-DMF溶液(AIBN濃度=0.0083g/ml)を同様の方法で混合物に加えた。次に、反応を窒素雰囲気下、50で約60時間維持した。P S M I M - D V Bが、ジエチルエーテル中への沈殿による精製後に白色粉末として得られた。

20

【0075】

上記の調製したP S M I M - D V B溶液を平坦なガラス表面上に直接流延することによって膜を作製した。ガラス上の溶液の厚さは、調整可能なドクターブレードを有するフィルムアプリケーション(MTI Corporation, カリフォルニア州リッチモンド(Richmond))によって制御した。次に、膜を、真空オープン中で以下の段階的様式で乾燥させた。それらを最初に80で120分間、次に、100で60分間、120で30分間、最後に150で60分間保持した。膜中の塩化物イオンを1M KOH溶液中に24時間以上浸漬することにより除去した。

30

【0076】

具体的実施例1におけるカソード層は、以下のようにして作製した。100mgの銀ナノ粒子(20-40nm, 45509, Alfa Aesar, マサチューセッツ州ワードヒル(Ward Hill))と、5mgの多孔質炭素(Vulcan XC-72R, Fuel Cell Earth, マサチューセッツ州ウォーバーン(Woburn))と、様々な量のP S M I M - Clとを、3mlのエタノール(459844, Sigma-Aldrich, ミズーリ州セントルイス)中で混合することによって、銀インクを調製した。次に、混合物を10分間超音波処理した。銀インクを、6cm×6cmの面積をカバーするガス拡散層(Sigracet 35 BC GDL, Ion Power Inc., デラウェア州ニューキャッスル(New Castle))上に塗った。電極を1M KOHに少なくとも1時間浸漬し、P S M I M - Clをイオン交換によりP S M I M - OHに変換した。次に、セル試験のために、電極を2.5cm×2.5cmの断片に切断した。

40

【0077】

具体的実施例1におけるアノードは、以下のようにして調製した：IrO₂(43396, Alfa Aesar, マサチューセッツ州ワードヒル)100mgを、1mlの脱イオン水、2mlのイソプロパノール(3032-16, Macron Fine Chemicals, Avantor Performance Materials, ペンシルヴァニア州センターバレー(Centre Valley))及び0.1mlの5質量%ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)分散液(665800, Sigma-Aldrich, ミズーリ州セントルイス)の混合物に分散させた。混合物を、水浴超音波処理機を用いて10分間超

50

音波処理した。このインクを、6 cm × 6 cmの炭素繊維紙 (Toray Paper 120, Fuel Cell Earth, マサチューセッツ州ウォーバーン) 上に塗った。実際の IrO_2 装填量は約 2 mg/cm^2 であった。セル試験のために電極を 3 cm × 3 cmの断片に切断した。

【0078】

上記の膜をアノードとカソードとの間に挟み、アノード及びカソード上の金属含有層を膜と対向させて、サーペンタイン流動場を有する取り付けられたFuel Cell Technologiesの 5 cm^2 燃料電池ハードウェアアセンブリに取り付けた。

【0079】

25 で湿らせた CO_2 を 20 sccm の流量でカソード流動場に供給し、 10 mM KHCO_3 をアノード流動場に供給した。サイクリックボルタモグラムを、 1.2 V から 3.0 V までセル電位を走査することによって収集した。スキャンの全てを室温及び大気圧で行った。

10

【0080】

図2は結果を示す。プロット200は、カソード触媒層インク中に PSMIM を含まない基準ケースである。 PSMIM の質量が銀の質量の1%となるように PSMIM を後のサンプルの触媒層に加えると電流が増加することに注意されたい (プロット201)。 PSMIM 濃度を増加させて PSMIM 質量が銀の質量の5%である場合に、電流のさらなる増加が見られる (プロット202)。 PSMIM の質量が銀の質量の10%に増加すると、わずかな減少がある (プロット203)。反応の選択性の低下が観察された。

【0081】

PSMIM 質量が銀の質量の20%である実験も行った。セルは低電流を示したが、出口流れの分析は有意な CO_2 変換を示さなかった。

20

【0082】

これらの結果は、イミダゾリウムを含有するアイオノマーを添加することによって、米国特許第6,841,285号での知見とは対照的に、 CO_2 電解槽の性能が向上することを実証している。

【0083】

具体的実施例2

この実施例の目的は、米国特許第6,841,285号の知見とは対照的に、触媒層にテトラメチルイミダゾリウムを含有するポリマーを添加することにより、 CO_2 電解槽の性能が向上することを示すことである。

30

【0084】

PSTMIM の調製：具体的実施例1と同様にポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン)を調製した。無水 N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) (Sigma-Aldrich) (85 mL) 中のポリ(4-VBC-co-St) (10 g) の溶液に、テトラメチルイミダゾリウム (TCI) (5.934 g) を加えた。混合物を $30 \sim 35$ で約60時間攪拌した。 PSTMIM は、ジエチルエーテル中への沈殿による精製の後、白色固体粒子として得られた。 PSTMIM は、スチレンと1-(p-ビニルベンジル)-テトラメチル-イミダゾリウムとのコポリマーを含む材料を意味する。

【0085】

具体的実施例2におけるカソードは、以下のようにして作製した。 100 mg の銀ナノ粒子 ($20\text{-}40 \text{ nm}$, 45509 , Alfa Aesar, マサチューセッツ州ワードヒル) と、 5 mg の多孔質炭素 (Vulcan XC-72R , Fuel Cell Earth, マサチューセッツ州ウォーバーン) と、様々な量の PSTMIM-Cl とを、 3 mL のエタノール (459844 , Sigma-Aldrich , ミズーリ州セントルイス) 中で混合することによって、銀インクを調製した。次に、混合物を10分間超音波処理した。銀インクを、 $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ の面積をカバーするガス拡散層 ($\text{Sigracet 35 BC GDL}$, Ion Power Inc., デラウェア州ニューキャッスル) 上に塗った。電極を 1 M KOH に少なくとも1時間浸漬し、 PSTMIM-Cl をイオン交換により PSTMIM-OH に変換した。次に、セル試験のために、電極を $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ の断片に切断した。

40

50

【0086】

具体的実施例2におけるアノードは、具体的実施例1におけるものと同じであり、具体的実施例1と同様にセルを試験した。

【0087】

図3は、様々なPSTMIM含有量で測定されたボルタモグラムを示す。PSTMIMの質量が銀の質量の1%になるようにPSTMIMを後で触媒に添加する場合(プロット210)、電流は、図2の基準ケース(プロット200)よりも高いことに注意されたい。電流のさらなる増加は、PSTMIM濃度が増加してPSTMIM質量が銀の質量の4%である場合にも見られる(プロット211)。次に、PSTMIMの質量を銀の質量の8%に増加させると、わずかな減少がある(プロット212)。PSTMIMの質量が銀の質量の16%である場合(プロット213)、性能は低下し続けているが、セル電流は図2の基準ケース(プロット200)よりも依然として高い。PSTMIMの質量が銀の質量の32%である場合(プロット214)、性能は、図2の基準ケース(プロット200)よりも低い、セル電流は依然として有意である。

10

【0088】

PSTMIM質量が銀の質量の64%であるランも実施した。セルは低電流を示したが、出口流れの分析は有意なCO₂変換を示さなかった。これらの結果は、テトラメチルイミダゾリウムを含有するアイオノマーの添加が、'285号特許の知見とは対照的に、CO₂電解槽の性能を向上させることを実証している。

20

【0089】

具体的実施例3

この実施例の目的は、米国特許第6,841,285号の知見とは対照的に、ピリジニウムを含有するポリマーを触媒層に添加することにより、CO₂電解槽の性能が変化するが、被毒しないことを示すことである。

【0090】

P SMPの調製：具体的実施例1と同様にしてポリ(4-ビニルベンジルクロリド-c o -スチレン)を調製した。無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(Sigma-Aldrich)(8 mL)中のポリ(4-VBC-co-St)(1 g, 3.89 mmol)の溶液にピリジン(Sigma-Aldrich)(0.318 g, 4.68 mmol)を加えた。混合物を室温で60時間攪拌し、そして、P SMPを、ジエチルエーテル中に沈殿させることにより精製した後、白色固体として得た。P SMPは、スチレンと1-(p-ビニルベンジル)-ピリジニウムとのコポリマーを含有する材料を指す。

30

【0091】

具体的実施例3におけるカソードは、以下のようにして作製した。100 mgの銀ナノ粒子(20-40nm, 45509, Alfa Aesar, マサチューセッツ州ワードヒル)と、5 mgの多孔質炭素(Vulcan XC-72R, Fuel Cell Earth, マサチューセッツ州ウォーバーン)と、様々な量のP SMP-Clとを、3 mLのエタノール(459844, Sigma-Aldrich, ミズーリ州セントルイス)中で混合することによって、銀インクを調製した。次に、混合物を10分間超音波処理した。銀インクを、6 cm x 6 cmの面積をカバーするガス拡散層(Sigracet 35 BC GDL, Ion Power Inc., デラウェア州ニューキャッスル)上に塗った。電極を1 M KOHに少なくとも1時間浸漬し、P SMP-Clをイオン交換によりP SMP-OHに変換した。次に、セル試験のために、電極を2.5 cm x 2.5 cmの断片に切断した。

40

【0092】

具体的実施例3におけるアノードは、具体例1におけるものと同様であり、具体的実施例1と同様にセルを試験した。

【0093】

図4は、P SMPの質量が銀の質量の5%である場合に測定されたボルタモグラムを示す。電流は、図2の基準ケース(200)のかなり上にある。これらの結果は、'285号特許の知見とは対照的に、ピリジニウムを含有するアイオノマーの添加が、CO₂電解槽

50

の性能を向上させることを実証している。

【0094】

具体的実施例 4

この実施例の目的は、'285号特許の知見とは対照的に、ピラゾリウムを含有するポリマーを触媒層に添加することにより、CO₂電解槽の性能が向上することを示すことである。

【0095】

PSPZの調製：具体的実施例1と同様にして、ポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン)を調製した。無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(Sigma-Aldrich)(8mL)中のポリ(4-VBC-co-St)(1g, 3.89mmol)の溶液にピラゾール(Sigma-Aldrich)(0.593g, 4.67mmol)を加えた。この混合物を室温で60時間攪拌し、このPSPY-DMFを、アイオノマーとしての使用のために、さらに希釈した。PSPYは、スチレンと1-(p-ビニルベンジル)-ピラゾリウムアイオノマーとのコポリマーを含有する材料を指す。

10

【0096】

具体的実施例4におけるアノードは、具体的実施例1におけるものと同様であり、具体的実施例1と同様にセルを試験した。

【0097】

図5は、PSPYの質量が銀の質量の5%である場合に測定されたボルタモグラムを示す。電流は、図2の基準ケース(200)よりもかなり上であることに注意されたい。これらの結果は、ピラゾリウムを含有するアイオノマーの添加が、'285号特許の知見とは対照的に、CO₂電気分解装置の性能を向上させることを実証している。

20

【0098】

具体的実施例 5

この実施例の目的は、CO₂電解槽のカソードにPSMIMを添加することによって、電解槽の定常状態性能も改善されることを示すことである。

【0099】

この試験のためのアノード及びカソードは、具体的実施例1と同様にして合成した。カソード層中のPSMIMの質量は、銀の質量の2%であった。

【0100】

この実験では、PSTMIM-DVB膜を使用した。PSTMIM-DVB膜の作製は以下の通りである：具体的実施例1と同様にポリ(4-ビニルベンジルクロリド-co-スチレン)を形成した。テトラメチルイミダゾール(TMIM)(TCI)(4.05g, 32.6mmol)を、250mLの三口丸底フラスコで、無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(Sigma-Aldrich)(73mL)中のポリ(4-VBC-co-St)(10g, 38.9mol)の溶液に加えた。TMIMを、この反応混合物中に完全に溶解させた後、連続的に磁気攪拌しながら、1mLのDVB-DMF溶液(DVB濃度=0.052g/ml)を、ピペットを通じて混合物に慎重に加えた。その後、1mLのAIBN-DMF溶液(AIBN濃度=0.00135g/ml)を同様の方法で混合物に加えた。次に、反応を窒素雰囲気下、50°Cで約60時間維持した。PSTMIMが、ジエチルエーテル中への沈殿による精製後に白色粉末として得られた。次に、具体的実施例1と同様にPSTMIM-DVB膜を形成した。

30

40

【0101】

セルを組み立て、具体的実施例1と同様に試験した。

【0102】

図6は、セルが3アンペア(600mA/cm²)の一定電流で保持されたときの電圧及び選択性がどのように変化するかを示す。セルが3.3ボルトで600mA/cm²を生じることに注目されたい。GC分析から、セルが、COへの選択率95%以上でCO₂をCOに変換することが分かった。これと比較して、Schmidtの論文(2016年5月17日に最後にアクセスされたhttp://www.sccer-hae.ch/resources/Talks/08_Krause_Power_to_Value.pdf)で入手

50

可能、上記参照。)には、同じ電流に達するために6ボルト以上が必要である。したがって、我々のセルは、Schmidtらが600 mA/cm²に対応するレートでCO₂を変換するのに必要なエネルギーの約半分しか必要としない。結果は安定的である。Schauerの論文で報告された性能の低下は見られない。

【0103】

より一般的には、具体的実施例1、2、3、4及び5は、正電荷を帯びた環状アミン基を含む3種の異なるイオン伝導性ポリマーをCO₂電解槽中の触媒層に添加すると、'285号特許の知見とは対照的に、CO₂電解槽の性能が向上することを示している。この所見は一般的であると考えられる。すなわち、正電荷を帯びた環状アミン基を含む導電性ポリマーは、電解槽及び他の装置の性能を向上させることができる。

10

【0104】

本発明の特定の要素、実施形態及びを図示及び説明してきたが、特に前述の教示に照らして、本発明の範囲から逸脱することなく当業者によって変更がなされ得るため、本発明はこれらに限定されないことが理解されるであろう。

【0105】

上に示した例は単なる例示であり、本発明の電気化学的装置のすべての可能な実施形態、応用又は変更の網羅的なリストであることを意味するものではない。したがって、本発明の記載された物品、方法及びシステムの様々な変更及び変形は、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、当業者に明らかであろう。本発明を特定の実施形態に関連して説明してきたが、特許請求される本発明はそのような特定の実施形態に過度に限定されるべきでないことが理解されるべきである。実際に、化学技術又は関連分野の当業者に明らかである、本発明を実施するための記載された態様の様々な変更は、添付の特許請求の範囲内にあることが意図されている。

20

【図1】

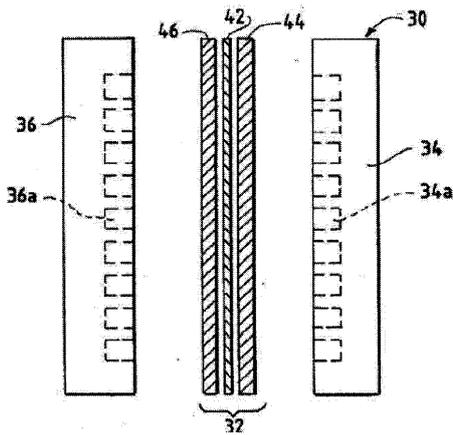


FIG. 1

【図2】

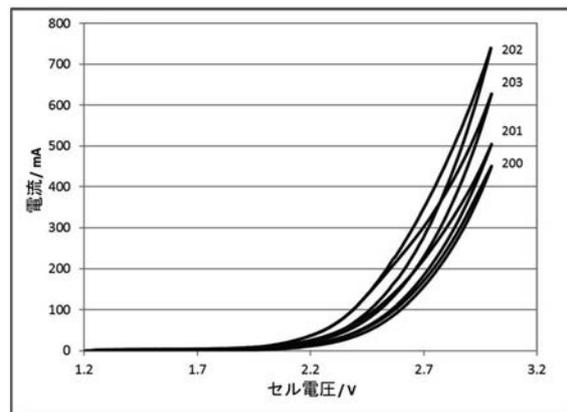


FIG. 2

【 図 3 】

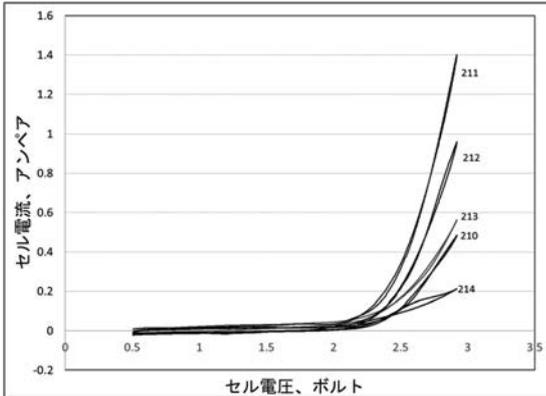


FIG. 3

【 図 4 】

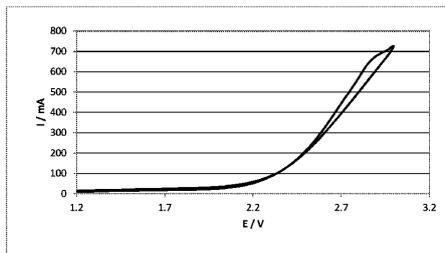


FIG. 4

【 図 5 】

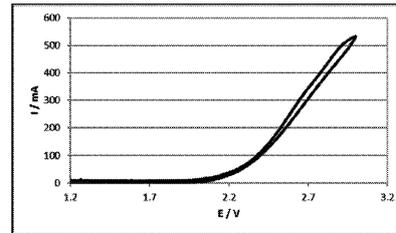


FIG. 5

【 図 6 】

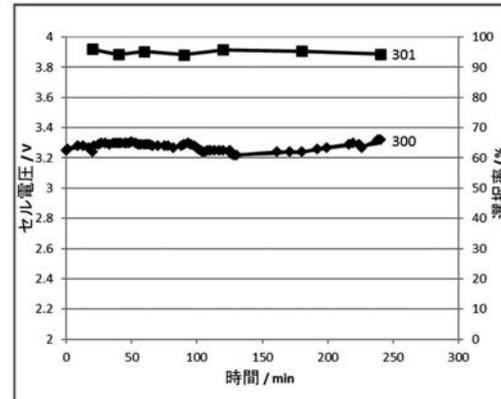


FIG. 6

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成30年12月18日 (2018.12.18)

【 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 】

イオン伝導性ポリマーに分散された触媒活性元素を含む触媒層を含む電解槽であって、
前記触媒活性元素が、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からなる群から選ばれ、

前記イオン伝導性ポリマーはスチレンのコポリマーを含み、前記コポリマーは、さらに、正電荷を帯びた環状アミン基を含み、

前記電解槽は、反応物流インプットを有し、前記電解槽への前記反応物流がCO₂及びH₂Oのうち少なくとも一方を含む、電解槽。

【 請求項 2 】

前記電解槽がアノード及びカソードを有し、前記触媒層が、前記アノード及びカソードのうち少なくとも一方と電氣的に直接接触している、請求項 1 に記載の電解槽。

【 請求項 3 】

前記CO₂が前記カソードに供給される、請求項 2 に記載の電解槽。

【 請求項 4 】

前記触媒層が前記カソードと電氣的に直接接触している、請求項 2 に記載の電解槽。

【請求項 5】

前記アノードに水が供給される、請求項 2 に記載の電解槽。

【請求項 6】

供給される前記水が、さらに、電解質を含む、請求項 5 に記載の電解槽。

【請求項 7】

前記電解質が、炭酸塩、炭酸水素塩及び水酸化物のうちの少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の電解槽。

【請求項 8】

イオン伝導性ポリマーに分散された触媒活性元素を含む触媒層を含む電解槽であって、前記触媒活性元素が、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 からなる群から選ばれ、

前記イオン伝導性ポリマーは、スチレン、ビニルベンジル - R_s (R_s は正電荷を帯びた環状アミン基である) 及びビニルベンジル - R_x (R_x は、Cl、OH、及び OH 又は Cl とアミン以外の反応物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの要素である) のターポリマーを含み、前記ビニルベンジル - R_x 基の総質量は前記ターポリマーの総質量の少なくとも 1 % であり、

前記電解槽は、反応物流インプットを有し、前記電解槽への前記反応物流が CO₂ 及び H₂O のうちの少なくとも一方を含む、電解槽。

【請求項 9】

前記電解槽がアノード及びカソードを有し、前記触媒層が、前記アノード及びカソードのうちの少なくとも一方と電氣的に直接接触している、請求項 8 に記載の電解槽。

【請求項 10】

前記 CO₂ が前記カソードに供給される、請求項 9 に記載の電解槽。

【請求項 11】

前記触媒層が前記カソードと電氣的に直接接触している、請求項 9 に記載の電解槽。

【請求項 12】

前記アノードに水が供給される、請求項 9 に記載の電解槽。

【請求項 13】

供給される前記水が、さらに、電解質を含む、請求項 12 に記載の電解槽。

【請求項 14】

前記電解質が、炭酸塩、炭酸水素塩及び水酸化物のうちの少なくとも 1 種である、請求項 13 に記載の電解槽。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2016/045210
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B3/04 C25B11/04 H01M8/00 H01M4/90 H01M4/86 G01N27/30 ADD. 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) C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIAOMING YAN ET AL: "Imidazolium-functionalized poly(ether ether ketone) as membrane and electrode ionomer for low-temperature alkaline membrane direct methanol fuel cell", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 250, 8 November 2013 (2013-11-08), pages 90-97, XP055319613, CH ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.140 cited in the application abstract, figure 1, sections 2.11 and 3.7 -----	1-12
X	US 2012/171583 A1 (BOCARSLY ANDREW B [US] ET AL) 5 July 2012 (2012-07-05) cited in the application paragraphs [0016], [0023]; claims 11-18 ----- -/--	1-3,5,7, 8,12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 *B* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 November 2016		Date of mailing of the international search report 20/01/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ritter, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2016/045210

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/039999 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 17 March 2016 (2016-03-17) figure 1; example 1 -----	1-10,12
X	US 2015/345034 A1 (SUNDARA RAMAPRABHU [IN] ET AL) 3 December 2015 (2015-12-03) paragraphs [0004], [0019], [0025], [0035] - [0038]; examples 1, 3 -----	1-3,5-12
A	US 2011/237830 A1 (MASEL RICHARD ISAAC [US]) 29 September 2011 (2011-09-29) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2016/045210**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-12

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US2016/045210

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-12

An electrolyzer comprising a catalyst layer, the catalyst layer comprising a catalytically active element and an ion conducting polymer, wherein said ion conducting polymer comprises positively charged cyclic amine groups, and further wherein a reactant stream comprising carbon dioxide is in contact with said catalyst layer.

2. claims: 13-33

A catalyst layer for an electrochemical device comprising a catalytically active element and an ion conducting polymer wherein said ion conducting polymer comprises: (a) positively charged cyclic amine groups; and (b) polymers or copolymers of styrene.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/045210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012171583 A1	05-07-2012	US 2012171583 A1	05-07-2012
		WO 2013102086 A1	04-07-2013

WO 2016039999 A1	17-03-2016	NONE	

US 2015345034 A1	03-12-2015	NONE	

US 2011237830 A1	29-09-2011	AU 2011230545 A1	11-10-2012
		CA 2794105 A1	29-09-2011
		CN 102892929 A	23-01-2013
		EP 2553147 A1	06-02-2013
		JP 2013525088 A	20-06-2013
		JP 2016041427 A	31-03-2016
		KR 20130060185 A	07-06-2013
		US 2011237830 A1	29-09-2011
		US 2015122640 A1	07-05-2015
		WO 2011120021 A1	29-09-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 リチャード アイ・マセル

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 3 3, ボカラトン, ラス フローリーズ 6 5 0 3

(72)発明者 ツォンツァイ リョウ

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 8 6, ボカラトン, コーチ ハウス サークル 5 7 7 1, ユニット ディー

(72)発明者 ロバート クッツ

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 3 3, ボカラトン, タウン コロニー ドライブ 6 0 5 5, ユニット 1 2 1 1

(72)発明者 サイド ダワー サジャッド

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 3 3, ボカラトン, パシフィック ブールバード 5 5 7 3, ユニット 3 5 0 2

Fターム(参考) 4K011 AA29 AA32 AA68 BA06 BA07 BA08 DA11

4K021 AB25 AC02 AC04 BA02 BA17 DB18 DB43 DB53