

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-46575  
(P2021-46575A)

(43) 公開日 令和3年3月25日(2021.3.25)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 2 5 B	15/02	(2021.01)	C 2 5 B	15/02	3 0 2	4 K O 2 1
C 2 5 B	15/00	(2006.01)	C 2 5 B	15/00	3 0 2 A	
C 2 5 B	1/01	(2021.01)	C 2 5 B	1/00	Z	
C 2 5 B	3/25	(2021.01)	C 2 5 B	3/04		
C 2 5 B	9/00	(2021.01)	C 2 5 B	9/00	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2019-168884 (P2019-168884)  
(22) 出願日 令和1年9月17日(2019.9.17)

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号  
(74) 代理人 110001092  
特許業務法人サクラ国際特許事務所  
(72) 発明者 山際 正和  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72) 発明者 小野 昭彦  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
(72) 発明者 工藤 由紀  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

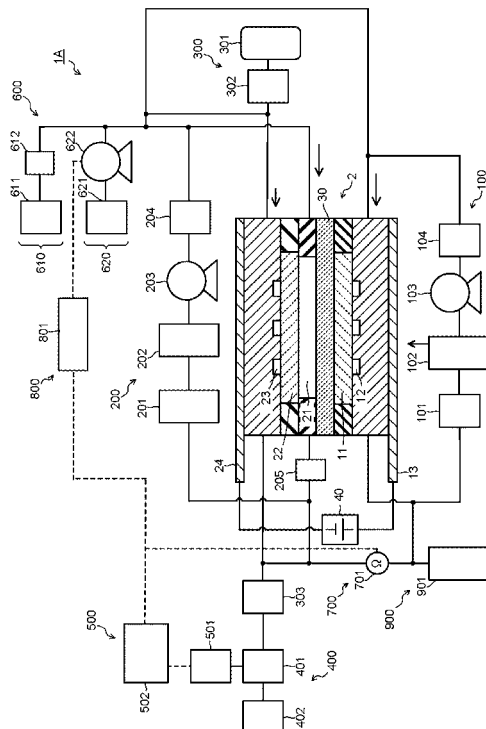
(54) 【発明の名称】 二酸化炭素電解装置及び二酸化炭素電解方法

(57) 【要約】

【課題】長時間に渡ってセル出力の劣化を抑制すると共に、電界セルの効率的な運転を可能にした二酸化炭素電解装置を提供する。

【解決手段】実施形態の二酸化炭素電解装置1は、カソード22、アノード11、二酸化炭素供給流路23、溶液供給流路(12、21)、及びセパレータ30を備える電解セル2と、溶液供給流路(12、21)及び二酸化炭素供給流路23のうち少なくとも一方にリンス液を供給するリンス液供給部620と、溶液供給流路(12、21)及び二酸化炭素供給流路23のうち少なくとも一方の電解セル2からの排出口側に設けられた第1の電気伝導度計701と、第1の電気伝導度計701の測定結果に応じてリンス液供給部620の停止動作を制御するリンス液供給制御部801とを具備する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するためのカソードと、水を酸化して酸素を生成するためのアノードと、前記カソードと接するように二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給流路と、前記カソード及び前記アノードのうち少なくとも前記アノードと接するように電解溶液を供給する溶液供給流路と、前記アノードと前記カソードとを分離するセパレータとを備える電解セルと、

前記電解セルの前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方にリンス液を供給するリンス液供給部と、

前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方の前記電解セルからの排出口側に設けられた第 1 の電気伝導度計と、

前記第 1 の電気伝導度計の測定結果に応じて前記リンス液供給部の停止動作を制御するリンス液供給制御部と

を具備する二酸化炭素電解装置。

**【請求項 2】**

前記電気伝導度計は、前記リンス液の供給時に前記リンス液の電気伝導率を随時測定するように制御され、

前記リンス液供給部は、前記リンス液の電気伝導率及び前記電気伝導率の時間変化の少なくとも一方が要求水準以下となった場合に前記リンス液の供給を停止するように、前記リンス液供給制御部により制御される、

請求項 1 に記載の二酸化炭素電解装置。

**【請求項 3】**

さらに、前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方の前記電解セルへの流入口側に設けられた第 2 の電気伝導度計を具備し、

前記リンス液供給部は、前記第 2 の電気伝導度計により測定された前記リンス液の電気伝導率と前記第 1 の電気伝導度計により測定された前記リンス液の電気伝導率との差分が要求水準以下となった場合に前記リンス液の供給を停止するように、前記リンス液供給制御部により制御される、

請求項 1 に記載の二酸化炭素電解装置。

**【請求項 4】**

さらに、前記電解セルのセル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位、前記還元電極による還元生成物の生成量、及び前記還元生成物中の生成物比率から選ばれる少なくとも 1 つを含む還元性能データを収集する還元性能検出部と、

前記還元性能データに基づいて前記電解セルの動作を制御する電解動作制御部と

を具備する、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解装置。

**【請求項 5】**

さらに、前記アノードに前記電解溶液を供給する前記溶液供給流路内における前記電解溶液の濃度を測定する電解液濃度測定計と、前記二酸化炭素供給流路内のガス流量を測定する流量測定計とを具備する、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解装置。

**【請求項 6】**

さらに、前記電解溶液の濃度と前記ガス流量の積の、装置立上げ開始後及び前回のリフレッシュ動作の停止後からの経過時間が短い方を基準時間とし、前記基準時間からの時間積分値が要求基準以下となった場合に前記電解セルの動作を停止するように、前記電解セルを制御する電解動作制御部を具備し、

前記リンス液供給制御部は、前記電解セルの動作停止後に前記リンス液の供給を開始するように前記リンス液供給部を制御する、

請求項 5 に記載の二酸化炭素電解装置。

**【請求項 7】**

さらに、前記電解セルのインピーダンスを測定する交流抵抗計を具備する、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解装置。

10

20

30

40

50

いし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解装置。

【請求項 8】

さらに、前記インピーダンスが要求基準以下となった場合に前記電解セルの動作を停止するように、前記電解セルを制御する電解動作制御部を具備し、

前記リンス液供給制御部は、前記電解セルの動作停止後に前記リンス液の供給を開始するように前記リンス液供給部を制御する、

請求項 7 に記載の二酸化炭素電解装置。

【請求項 9】

アノード、カソード、前記カソードに二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給流路と、前記カソード及び前記アノードのうち少なくとも前記アノードに電解溶液を供給する溶液供給流路を有する電解セルにおける、前記二酸化炭素供給流路に二酸化炭素を供給すると共に、前記溶液供給流路に電解溶液を供給する工程と、

前記アノードと前記カソードに接続された電源から電流を供給し、前記電解セルの前記カソード付近で二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成すると共に、前記アノード付近で水を酸化して酸素を生成する工程と、

前記電解セルの還元性能の要求基準に基づいて、前記電源からの電流供給及び前記二酸化炭素及び前記電解溶液の供給を停止した後、前記電解セルの前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方にリンス液を供給する工程と、

前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方の前記電解セルからの排出口側に設けられた第 1 の電気伝導度計で前記電解セルを通過した前記リンス液の電気伝導率を測定し、前記電気伝導率の要求基準に基づいて、前記リンス液の供給を停止する工程と

を具備する二酸化炭素電解方法。

【請求項 10】

前記第 1 の電気伝導度計により測定された前記リンス液の電気伝導率及び前記電気伝導率の時間変化の少なくとも一方が要求水準以下となった場合に、前記リンス液の供給を停止する、請求項 9 に記載の二酸化炭素電解方法。

【請求項 11】

前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方の前記電解セルへの流入口側に設けられた第 2 の電気伝導度計で前記電解セルを流入する前記リンス液の電気伝導率を測定し、

前記第 2 の電気伝導度計により測定された前記リンス液の電気伝導率と前記第 1 の電気伝導度計により測定された前記リンス液の電気伝導率との差分が要求水準以下となった場合に、前記リンス液の供給を停止する、請求項 9 に記載の二酸化炭素電解方法。

【請求項 12】

前記電解セルのセル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位、前記還元電極による還元生成物の生成量、及び前記還元生成物中の生成物比率から選ばれる少なくとも 1 つを含む還元性能データを収集し、前記還元性能データが要求水準以下となった場合に、前記電源からの電流供給及び前記二酸化炭素及び前記電解溶液の供給を停止する、請求項 9 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解方法。

【請求項 13】

前記アノードに前記電解溶液を供給する前記溶液供給流路内における前記電解溶液の濃度を測定すると共に、前記二酸化炭素供給流路内のガス流量を測定し、前記電解溶液の濃度と前記ガス流量の積の、装置立上げ開始後及び前回のリフレッシュ動作の停止後からの経過時間が短い方を基準時間とし、前記基準時間からの時間積分値が要求基準以下となった場合に、前記電源からの電流供給及び前記二酸化炭素及び前記電解溶液の供給を停止する、請求項 9 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解方法。

【請求項 14】

前記電解セルのインピーダンスを測定し、前記インピーダンスが要求基準以下となった場合に、前記電源からの電流供給及び前記二酸化炭素及び前記電解溶液の供給を停止する

10

20

30

40

50

、請求項 9 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素電解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、二酸化炭素電解装置及び二酸化炭素電解方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー問題と環境問題の両方の観点から、再生可能エネルギーを利用するだけでなく、それを貯蔵しかつ運搬可能な状態にすることが望まれている。しかし、太陽電池や風力発電等の再生可能エネルギーの発電量は、天候や自然状況に依存するため、安定した電力供給を実現することが難しい。このような点に対して、発生電力を蓄電することが試されているが、蓄電池のコストや蓄電時のロスが問題となる。

10

【0003】

そこで、再生エネルギーを利用して、電気化学的に水電解を行う、あるいは二酸化炭素を電気化学的に還元して化学物質へ変換する技術が注目されている。このような技術によれば、エネルギーを貯蔵可能な燃料として貯蔵することも可能になる。さらに、再生可能エネルギーを化学エネルギーに変換し、工業原料となる化学物質を作り出す形で、価値を生み出すことも期待される。具体的には、電気化学的に水電解を行うことで水 ( $H_2O$ ) から水素 ( $H_2$ ) を製造することができる。また、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を電気化学的に還元することで、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 ( $C_2H_4$ ) 等の化学物質に変換できる。これら化学物質はエネルギー密度が高く、化学物質をボンベやタンクに貯蔵できるため、エネルギーの貯蔵コストを低減することが可能になり、また貯蔵ロスを抑えることも可能になる。

20

【0004】

二酸化炭素の電解装置としては、例えばカソードにカソード溶液と  $CO_2$  ガスを接触させると共に、アノードにアノード溶液を接触させる構造が検討されている。電解装置の具体的な構成としては、例えばカソードの一方の面に沿って配置されたカソード溶液流路と、カソードの他方の面に沿って配置された  $CO_2$  ガス流路と、アノードの一方の面に沿って配置されたアノード溶液流路と、カソード溶液流路とアノード溶液流路との間に配置されたセパレータとを備える構成が挙げられる。このような構成をここでは電解セルと呼ぶ。このような電解セルを用いて、例えばカソードとアノードに定電流を流して、 $CO_2$  から例えば  $CO$  を生成する反応を長時間実施した場合、 $CO$  の生成量が低下したり、セル電圧が増加したりする等といった経時的なセル出力の劣化が生じるという課題がある。このようなことから、経時的なセル出力の劣化を抑制すると共に、電界セルの効率的な運転を可能にした二酸化炭素電解装置及びその制御機構が求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2018 - 154901 号公報

40

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2005 / 0260463 号明細書

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2005 / 0269807 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、長時間に渡ってセル出力の劣化を抑制すると共に、電界セルの効率的な運転を可能にした二酸化炭素電解装置及び二酸化炭素電解方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

実施形態の二酸化炭素電解装置は、二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するためのカソードと、水を酸化して酸素を生成するためのアノードと、前記カソードと接するように二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給流路と、前記カソード及び前記アノードのうち少なくとも前記アノードと接するように電解溶液を供給する溶液供給流路と、前記アノードと前記カソードとを分離するセパレータとを備える電解セルと、前記電解セルの前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方にリンス液を供給するリンス液供給部と、前記溶液供給流路及び前記二酸化炭素供給流路のうち少なくとも一方の前記電解セルからの排出口側に設けられた第1の電気伝導度計と、前記第1の電気伝導度計の測定結果に応じて前記リンス液供給部の停止動作を制御するリンス液供給制御部とを具備する。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置を示す図である。

【図2】図1に示す二酸化炭素電解装置の電解セルの一例を示す断面図である。

【図3】図1に示す二酸化炭素電解装置の電解セルの他の例を示す断面図である。

【図4】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置の運転工程を示す図である。

【図5】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置のリフレッシュ工程を示す図である。

【図6】第2の実施形態の二酸化炭素電解装置を示す図である。

【図7】第2の実施形態の二酸化炭素電解装置のリフレッシュ工程を示す図である。

【図8】第3の実施形態の二酸化炭素電解装置を示す図である。

20

【図9】第3の実施形態の二酸化炭素電解装置の運転工程を示す図である。

【図10】実施例1におけるリフレッシュ工程時のリンス液の供給経過時間とリンス液の電気伝導率との関係の一例を示す図である。

【図11】実施例1におけるリフレッシュ工程時のリンス液の電気伝導率の要求水準の計算結果の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、実施形態の二酸化炭素電解装置及び二酸化炭素電解方法について、図面を参照して説明する。以下に示す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。

30

【0010】

(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装置1(1A)の構成を示す図、図2及び図3は図1に示す電解装置における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装置1Aは、電解セル2と、電解セル2にアノード溶液を供給するアノード溶液供給系統100と、電解セル2にカソード溶液を供給するカソード溶液供給系統200と、電解セル2に二酸化炭素ガスを供給するガス供給系統300と、電解セル2の還元反応により生成した生成物を収集する生成物収集系統400と、収集した生成物から還元性能を検出すると共に、電解セル2の電解動作の制御を行う電解動作制御系500と、電解セル2にリンス液やガス状物質等のリフレッシュ材を供給するリフレッシュ材供給系統600と、電解セル2から排出されるリンス液の電気伝導率を測定する伝導度測定系700と、リフレッシュ動作の制御を行うリフレッシュ動作制御系800と、カソード溶液やアノード溶液の廃液及びリンス液を収集する廃液収集系統900とを具備している。

40

【0011】

電解セル2は、図2に示すように、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は、アノード11、アノード溶液流路12、及びアノード集電板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、CO<sub>2</sub>ガス流路23、及びカソード集電板24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2は、図示し

50

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。電解セル 2 は図 2 に示すような単独のセルに限られるものではなく、図 3 に示すように、複数の電解セル 2 を積層したスタック型電解セル 2 X であってもよい。

#### 【0012】

図 1 ないし図 3 において、符号 40 はアノード 11 及びカソード 22 に電流を流す電源である。電源 40 はアノード集電板 13 及びカソード集電板 24 を介してアノード 11 及びカソード 22 と接続されている。電源 40 は、通常システム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電力源であってもよい。図 3 に示すスタック型電解セル 2 X の各電解セル 2 において、電源 40 に接続されたアノード集電板 13 及びカソード集電板 24 は並列に接続されており、また溶液流路 12、21 や  $\text{CO}_2$  ガス流路 23 は直列に接続されている。

10

#### 【0013】

アノード 11 は、電解溶液としてのアノード溶液中の水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の酸化反応を生じ、酸素 ( $\text{O}_2$ ) や水素イオン ( $\text{H}^+$ ) 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。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。

20

#### 【0014】

アノード 11 は、 $\text{H}_2\text{O}$  を酸化して酸素や水素イオン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 ( $\text{Pt}$ )、パラジウム ( $\text{Pd}$ )、ニッケル ( $\text{Ni}$ ) 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 ( $\text{Mn-O}$ )、酸化イリジウム ( $\text{Ir-O}$ )、酸化ニッケル ( $\text{Ni-O}$ )、酸化コバルト ( $\text{Co-O}$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe-O}$ )、酸化スズ ( $\text{Sn-O}$ )、酸化インジウム ( $\text{In-O}$ )、酸化ルテニウム ( $\text{Ru-O}$ )、酸化リチウム ( $\text{Li-O}$ )、酸化ランタン ( $\text{La-O}$ ) 等の二元系金属酸化物、 $\text{Ni-Co-O}$ 、 $\text{Ni-Fe-O}$ 、 $\text{La-Co-O}$ 、 $\text{Ni-La-O}$ 、 $\text{Sr-Fe-O}$  等の三元系金属酸化物、 $\text{Pb-Ru-Ir-O}$ 、 $\text{La-Sr-Co-O}$  等の四元系金属酸化物、 $\text{Ru}$  錯体や  $\text{Fe}$  錯体等の金属錯体が挙げられる。

30

#### 【0015】

カソード 22 は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の還元反応を生じ、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、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 22 においては、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の還元反応と同時に、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の還元反応により水素 ( $\text{H}_2$ ) を発生する副反応が生じられる場合がある。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、 $\text{CO}_2$  ガス流路 23 に面する第 2 の面 22b とを有する。カソード溶液流路 21 は、電解溶液としてのカソード溶液がカソード 22 及びセパレータ 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。

40

#### 【0016】

カソード溶液流路 21 は、第 2 の流路板 25 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 25 には、図示を省略した溶液導入口と溶液導出口とが設けられており、これら溶液導入口及び溶液導出口を介して、カソード溶液供給システム 200 によりカソード溶液が導入及び排出される。カソード溶液は、カソード 22 及びセパレータ 30 と接するようにカソード溶液流路 21 内を流通する。カソード溶液流路 21 を構成する第 2 の流路板 25 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。

#### 【0017】

50

カソード 2 2 においては、主としてカソード溶液に接している部分で  $\text{CO}_2$  の還元反応が生じる。このため、カソード溶液流路 2 1 には、開口面積が広い開口部を有することが好ましい。 $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 は、第 3 の流路板 2 8 に設けられたピット（溝部 / 凹部）により構成されている。 $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 には、ガス供給系統 3 0 0 により  $\text{CO}_2$  ガスもしくは  $\text{CO}_2$  を含むガス（総称して、単に  $\text{CO}_2$  ガスと呼称する場合もある。）が導入及び排出される。 $\text{CO}_2$  ガス流路を構成する第 3 の流路板 2 8 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。なお、第 1 の流路板 1 4、第 2 の流路板 2 5、及び第 3 の流路板 2 8 には、図示を省略した溶液やガスの導入口及び導出口、また締め付けのためのネジ穴等が設けられている。また、各流路板 1 4、2 5、2 8 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る。

10

20

30

40

50

#### 【0018】

カソード 2 2 は、例えばガス拡散層とその上に設けられたカソード触媒層とを有している。ガス拡散層とカソード触媒層との間には、ガス拡散層より緻密で平均孔径が小さい多孔質層を配置してもよい。ガス拡散層は  $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 側に配置され、カソード触媒層はカソード溶液流路側に配置される。カソード触媒層は、ガス拡散層中に入り込んでいてもよい。カソード触媒層は、触媒ナノ粒子や触媒ナノ構造体等を有することが好ましい。ガス拡散層は、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、撥水処理が施されている。多孔質層は、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される。 $\text{CO}_2$  の還元反応は、ガス拡散層とカソード触媒層との境界近傍で生じ、ガス状の生成物は  $\text{CO}_2$  ガス流路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 2 1 から主として排出される。

#### 【0019】

カソード触媒層は、二酸化炭素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。

#### 【0020】

セパレータ 3 0 は、アノード 1 1 とカソード 2 2 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 1 0 とカソード部 2 0 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。なお、イオン交換膜以外にもアノード 1 1 とカソード 2 2 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 3 0 に適用してもよい。

#### 【0021】

電解溶液としてのアノード溶液及びカソード溶液は、少なくとも水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）を含む溶液であることが好ましい。二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）は、 $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 から供給されるため、カソード溶液は二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）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。アノード溶液及びカソード溶液として用いる  $\text{H}_2\text{O}$  を含む溶液としては、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（ $\text{OH}^-$ ）、水素イオン（ $\text{H}^+$ ）、カリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）、ナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）、リチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）、塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ ）、臭化物イオン（ $\text{Br}^-$ ）

)、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 ( $BO_3^{3-}$ )、炭酸イオン ( $CO_3^{2-}$ )、及び炭酸水素イオン ( $HCO_3^-$ ) から選ばれる少なくとも1つを含む水溶液が挙げられる。

#### 【0022】

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。

10

#### 【0023】

アノード部10のアノード溶液流路12には、アノード溶液供給系統100からアノード溶液が供給される。アノード溶液供給系統100は、アノード溶液がアノード溶液流路12内を流通するように、アノード溶液を循環させる。アノード溶液供給系統100は、圧力制御部101、アノード溶液タンク102、流量調整部(ポンプ)103、及び基準電極104を有しており、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。アノード溶液タンク102は、循環するアノード溶液中に含まれる酸素( $O_2$ )等のガス成分を収集する、図示しないガス成分収集部に接続されている。アノード溶液は、圧力制御部101及び流量調整部103において、流量や圧力が制御されてアノード溶液流路12に導入される。

20

#### 【0024】

カソード部20のカソード溶液流路21には、カソード溶液供給系統200からカソード溶液が供給される。カソード溶液供給系統200は、カソード溶液がカソード溶液流路21内を流通するように、カソード溶液を循環させる。カソード溶液供給系統200は、圧力制御部201、カソード溶液タンク202、流量調整部(ポンプ)203、基準電極204、及び圧力制御部205を有しており、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。カソード溶液は、圧力制御部201及び流量調整部203において、流量や圧力が制御されてカソード溶液流路21に導入される。

#### 【0025】

$CO_2$  ガス流路23には、ガス供給系統300から $CO_2$  ガスが供給される。ガス供給系統300は、 $CO_2$  ガスポンプ301、流量調整部302、及び圧力制御部303を有している。 $CO_2$  ガスは、流量調整部302及び圧力制御部303において、流量や圧力が制御されて $CO_2$  ガス流路23に導入される。ガス供給系統300は、 $CO_2$  ガス流路23を流通したガス中の生成物を収集する生成物収集系統400と接続されている。生成物収集系統400は、気液分離部401と生成物収集部402とを有している。 $CO_2$  ガス流路23を流通したガス中に含まれるCOや $H_2$ 等の還元生成物は、気液分離部401を介して生成物収集部402に蓄積される。

30

#### 【0026】

アノード溶液やカソード溶液は、上述したように電解反応動作時にはアノード溶液流路12やカソード溶液流路21を循環する。後述する電解セル2のリフレッシュ動作時には、アノード11、アノード溶液流路12、カソード22、カソード溶液流路21等がアノード溶液やカソード溶液から露出するように、アノード溶液やカソード溶液は廃液収集系統900に排出される。廃液収集系統900は、アノード溶液流路12及びカソード溶液流路21に接続された廃液収集タンク901を有する。アノード溶液やカソード溶液の廃液は、図示しないバルブを開閉することによって、廃液収集タンク901に収集される。バルブの開閉等は電解動作制御系500により制御される。

40

#### 【0027】

リフレッシュ材供給系統600は、ガス状のリフレッシュ物質(リフレッシュガス)を供給するガス供給部610と液状のリフレッシュ物質(リンス液)を供給するリンス液供給部620とを備えている。ガス供給部610は、空気、二酸化炭素、酸素、窒素、アル

50



ゴン等のリフレッシュガスの供給源となるガスタンク 6 1 1 と、ガス状物質の供給圧力を制御する圧力制御部 6 1 2 とを有している。リンス液供給部 6 2 0 は、水等のリンス液の供給源となるリンス液タンク 6 2 1 と、リンス液の供給流量等を制御する流量調整部（ポンプ）6 2 2 とを有している。ガス供給部 6 1 0 及びリンス液供給部 6 2 0 は、配管を介してアノード溶液流路 1 2、カソード溶液流路 2 1、及び  $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 に接続されている。ガス状物質やリンス液は、図示しないバルブを開閉することによって、各流路 1 2、2 1、2 3 に供給される。バルブの開閉等は電解動作制御系 5 0 0 もしくはリフレッシュ動作制御系 8 0 0 により制御される。

#### 【 0 0 2 8 】

廃液収集タンク 9 0 1 は、リンス液供給部 6 2 0 から供給されるリンス液の収集部としても機能する。アノード溶液流路 1 2、カソード溶液流路 2 1、及び  $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 から廃液収集タンク 9 0 1 への配管、すなわちアノード溶液流路 1 2、カソード溶液流路 2 1、及び  $\text{CO}_2$  ガス流路 2 3 の電解セル 2 からの排出口側には、電解セル 2 内を通過したリンス液の電気伝導率を計測する電気伝導度計 7 0 1 が設けられている。伝導度測定系 7 0 0 は電気伝導度計（第 1 の電気伝導度計）7 0 1 を有している。電気伝導度計 7 0 1 は、電解動作制御系 5 0 0 のデータ収集・制御部 5 0 2 やリフレッシュ動作制御系 8 0 0 のリフレッシュ動作制御部 8 0 1 と電氣的に接続され、リフレッシュ動作時におけるリンス液の電気伝導率を随時計測するようにリフレッシュ動作制御部 8 0 1 により制御される。リンス液の流量調整部（ポンプ）6 2 2 の動作は、後に詳述するように、電気伝導度計 7 0 1 の計測結果に基づいてリフレッシュ動作制御部 8 0 1 により制御される。

#### 【 0 0 2 9 】

生成物収集系統 4 0 0 の気液分離部 4 0 1 で分離された還元生成物の一部は、電解動作制御系 5 0 0 の還元性能検出部 5 0 1 に送られる。還元性能検出部 5 0 1 において、還元生成物中の  $\text{CO}$  や  $\text{H}_2$  等の各生成物の生成量や比率が検出される。検出された各生成物の生成量や比率は、電解動作制御系 5 0 0 のデータ収集・制御部 5 0 2 に入力される。さらに、データ収集・制御部 5 0 2 は電解セル 2 の電解性能を示すセル出力の一部として、セル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位等の電氣的なデータを収集し、データ収集・制御部 5 0 2 に入力される。図 3 に示すスタック型電解セル 2 X を用いる場合、各セル 2 のデータを収集する必要はなく、スタック型電解セル 2 X としてのセル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位等を収集すればよい。還元生成物中の  $\text{CO}$  や  $\text{H}_2$  等の各生成物の生成量や比率を検出する場合も同様である。

#### 【 0 0 3 0 】

データ収集・制御部 5 0 2 は、還元性能検出部 5 0 1 に加えて、アノード溶液供給系統 1 0 0 の圧力制御部 1 0 1 や流量調整部 1 0 3、カソード溶液供給系統 2 0 0 の圧力制御部 2 0 1 や流量調整部 2 0 3、ガス供給系統 3 0 0 の流量調整部 3 0 2 や圧力制御部 3 0 3 と、一部図示を省略した双方向の信号線を介して電氣的に接続されており、これらは一括して制御される。データ収集・制御部 5 0 2 は、さらにリフレッシュ動作制御部 8 0 1 と電氣的に接続されている。データ収集・制御部 5 0 2 とリフレッシュ動作制御部 8 0 1 とは、個別に制御部を構成してもよいし、一体化された制御部であってもよい。制御部 5 0 2、8 0 1 は、例えば PC やマイコン等のコンピュータで構成され、各部から出力されたデータ信号を演算処理し、各部が適切に動作するように、各部の動作を制御する信号を必要な部位に送るように構成されている。

#### 【 0 0 3 1 】

実施形態の二酸化炭素の電解装置 1 A の運転動作について説明する。まず、図 4 に示すように、電解装置 1 A の立上げ工程 S 1 0 1 が実施される。電解装置 1 A の立上げ工程 S 1 0 1 においては、以下の動作が実施される。アノード溶液供給系統 1 0 0 においては、圧力制御部 1 0 1 や流量調整部 1 0 3 で流量や圧力を制御して、アノード溶液をアノード溶液流路 1 2 に導入する。カソード溶液供給系統 2 0 0 においては、圧力制御部 2 0 1 や流量調整部 2 0 3 で流量や圧力を制御して、カソード溶液をカソード溶液流路 2 1 に導入する。ガス供給系統 3 0 0 においては、流量調整部 3 0 2 や圧力制御部 3 0 4 で流量や圧

10

20

30

40

50

力を制御して、CO<sub>2</sub>ガスをCO<sub>2</sub>ガス流路23に導入する。

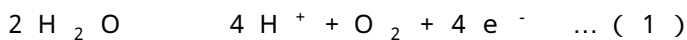
【0032】

次に、CO<sub>2</sub>の電解動作工程S102が実施される。CO<sub>2</sub>の電解動作工程S102においては、立上げ工程S101が実施された電解装置1Aに対して電源40からの出力を開始し、アノード11とカソード22との間に電圧を印加して電流が供給される。アノード11とカソード22との間に電流を流すと、以下に示すアノード11付近での酸化反応及びカソード22付近での還元反応が生じる。ここでは、CO<sub>2</sub>の還元反応生成物である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く、前述した有機化合物等の他の炭素化合物であってもよい。

10

【0033】

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<sub>2</sub>O)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<sub>2</sub>Oが酸化されて、酸素(O<sub>2</sub>)と水素イオン(H<sup>+</sup>)とが生成される。



【0034】

アノード11で生成されたH<sup>+</sup>は、アノード11内に存在するアノード溶液、セパレータ30、及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22に供給される電流に基づく電子(e<sup>-</sup>)とカソード22付近に移動したH<sup>+</sup>とによって、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>ガス流路23からカソード22に供給されたCO<sub>2</sub>が還元されてCOが生成される。

20



【0035】

上述したカソード22における反応過程において、アノード溶液流路12、カソード溶液流路21、及びCO<sub>2</sub>ガス流路23のいずれかの内部に塩、例えば炭酸塩や炭酸水素塩等の溶液中の電解質に起因する塩が徐々に析出し、アノード溶液、カソード溶液、CO<sub>2</sub>ガス等の流通が阻害されると、CO<sub>2</sub>の還元反応によるCOの生成量が低下したり、セル電圧が増加する等といった不都合が生じる。このような電解セル2による電解性能の低下は、アノード11及びカソード22付近におけるイオンや残存ガスの分布の偏り、カソード22、アノード11やCO<sub>2</sub>ガス流路23における電解質の析出等によっても引き起こされる。このような電解性能の低下を検知するために、電解性能は還元性能検出部501の出力を基に常時データ収集・制御部502によりモニターされている。そして、還元性能検出部501の出力が要求基準を満たしているかどうかを判定する工程S103が実施される。

30

【0036】

データ収集・制御部502は前述したように、例えば定期的に又は連続的に各生成物の生成量や比率、セル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位等の電解性能を示す電解性能データを収集する。さらに、データ収集・制御部502には、電解性能データの要求基準が予め設定されており、収集した電解性能データが設定された要求基準を満たしているかどうかを判定される。収集した電解性能データが設定された要求基準を満たしている場合には、CO<sub>2</sub>の電解停止(S104)を行うことなく、CO<sub>2</sub>の電解動作S102が継続される。収集した電解性能データが設定された要求基準を満たしていない場合、塩の析出による流路閉鎖等が起きていると判断し、リフレッシュ動作工程S105が実施される。リフレッシュ動作工程S105は、電解性能データの少なくとも1つが要求基準を満たしていない場合に実施する。

40

【0037】

リフレッシュ動作工程S105は、例えば図4に示すフロー図にしたがって実施される。まず、電源40の出力を停止(S201)して、CO<sub>2</sub>の還元反応を停止させる。次に

50

、カソード溶液流路 2 1 及びアノード溶液流路 1 2 からカソード溶液及びアノード溶液を排出 ( S 2 0 2 ) させる。次に、リンス液をカソード溶液流路 2 1、アノード溶液流路 1 2、及び C O<sub>2</sub> ガス流路 2 3 に供給 ( S 2 0 3 ) して洗浄を行う。リンス液の供給を開始した後、アノード溶液流路 1 2、カソード溶液流路 2 1、及び C O<sub>2</sub> ガス流路 2 3 の電解セル 2 からの排出口側に設置された電気伝導度計 7 0 1 によって、電解セル 2 を通過したリンス液の電気伝導率の測定を開始する ( S 2 0 4 )。電気伝導率の測定は常時実施される。

#### 【 0 0 3 8 】

測定された電気伝導率は、要求基準を満たしているかどうか判定 ( S 2 0 5 ) される。電解セル 2 を通過したリンス液の電気伝導率は、リンス液中の塩濃度を示している。従って、リンス液の電気伝導率が高いということは、カソード溶液流路 2 1、アノード溶液流路 1 2 や C O<sub>2</sub> ガス流路 2 3 内に析出した塩がリンス液中に溶け込んでおり、リンス処理がまだ十分に進行していないことを意味する。リンス液の電気伝導率が十分に低下し、電気伝導率の時間変化が要求基準を下回った場合、リンス液中に溶け込んだ塩濃度が十分に小さいとリフレッシュ動作制御部 8 0 1 が判断し、リンス液の供給を停止 ( S 2 0 6 ) する。

10

#### 【 0 0 3 9 】

次に、カソード溶液流路 2 1、アノード溶液流路 1 2、及び C O<sub>2</sub> ガス流路 2 3 にガス (リフレッシュガス) を供給 ( S 2 0 7 ) し、カソード 2 2 及びアノード 1 1 を乾燥させる。以上のリフレッシュ動作が終了したら、カソード溶液流路 2 1 にカソード溶液を、アノード溶液流路 1 2 にアノード溶液を、C O<sub>2</sub> ガス流路 2 3 に C O<sub>2</sub> ガスを導入 ( S 2 0 8 ) する。そして、電源 4 0 の出力を開始 ( S 2 0 9 ) し、C O<sub>2</sub> 電解動作を再開する。各流路 1 2、2 1 からのカソード溶液及びアノード溶液の排出には、ガスを用いてもよいし、リンス液を用いてもよい。

20

#### 【 0 0 4 0 】

以上ではリフレッシュ用のリンス液及びガスをアノード部 1 0 及びカソード部 2 0 の両方に供給する場合について説明したが、アノード部 1 0 又はカソード部 2 0 の一方のみにリフレッシュ用のリンス液及びリフレッシュガスを供給してもよい。例えば、使用する電解溶液 (アノード溶液及びカソード溶液) の種類によっては、アノード部 1 0 又はカソード部 2 0 の一方に析出しやすい傾向を有することがある。このような電解装置 1 A の傾向に基づいて、アノード部 1 0 又はカソード部 2 0 の一方のみにリフレッシュ用のリンス液及びリフレッシュガスを供給してもよい。リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 は、電解装置 1 A の動作状況や傾向等に応じて種々に変更が可能である。

30

#### 【 0 0 4 1 】

上述したように、第 1 の実施形態の電解装置 1 A においては、電解セル 2 の電解性能が要求基準を満たしているかどうかに基づいて、リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 を実施するかどうか判定される。従って、C O<sub>2</sub> の電解動作工程の実施時間を過度に減らすことなく、リフレッシュ動作工程を実施することができる。さらに、リフレッシュ動作工程におけるリンス液の供給を、電解セル 2 を通過したリンス液の電気伝導率の測定結果に基づいて停止している。従って、リフレッシュ動作工程を過度に実施することがなくなり、リフレッシュ動作時間及び電解動作時間の中断時間を短縮することができる。このような C O<sub>2</sub> 電解動作工程とリフレッシュ動作工程とを繰り返すことによって、電解セル 2 の電解性能を長時間にわたって維持しつつ、電解セル 2 を効率的に運転することが可能になる。また、スタック型電解セル 2 X を使用する場合において、個々のセル 2 の塩析出による電解性能の低下を検出することなく、リンス液を必要十分な時間供給することができる。

40

#### 【 0 0 4 2 】

( 第 2 の実施形態 )

図 6 は第 2 の実施形態による二酸化炭素の電解装置 1 B の構成を示す図である。図 6 に示す二酸化炭素の電解装置 1 B は、第 1 の実施形態による二酸化炭素の電解装置 1 A の構成に、リンス液供給部 6 2 0 の流量調整部 (ポンプ) 6 2 2 から電解セル 2 にリンス液を

50

供給する配管、リンス液供給配管の電解セル 2 への流入口側に、電解セル 2 に導入する前のリンス液の電気伝導率を計測する第 2 の電気伝導度計 7 0 2 を追加したものであり、それ以外の構成は基本的に第 1 の実施形態による二酸化炭素の電解装置 1 A と同様とされている。第 2 の電気伝導度計 7 0 2 は、第 1 の電気伝導度計 7 0 1 と同様に、データ収集・制御部 5 0 2 やリフレッシュ動作制御部 8 0 1 と電氣的に接続され、リフレッシュ動作時における電解セル 2 に導入する前のリンス液の電気伝導率を随時計測するようにリフレッシュ動作制御部 8 0 1 により制御される。図 6 は単独の電解セル 2 を用いているが、第 1 の実施形態と同様に、図 3 に示したスタック型電解セル 2 X を用いてもよい。

#### 【 0 0 4 3 】

第 2 の実施形態による二酸化炭素の電解装置 1 B において、伝導度測定系 7 0 0 は電解セル 2 の排出口側に設けられた第 1 の電気伝導度計 7 0 1 と電解セル 2 への流入口側に設けられた第 2 の電気伝導度計 7 0 2 とを有している。このため、電解セル 2 の流入前と流出後のリンス液の電気伝導率の差分を得ることができる。リンス液の電気伝導率の差分により電解セル 2 のリンス処理（洗浄）が十分かどうかを判定することによって、リンス液の種類にかかわらず、洗浄後のリンス液に含まれる塩濃度を推定することができる。例えば、析出した塩を溶解する際に、弱酸性のリンス液を用いることが有効な場合がある。このような場合においても、リンス液の電気伝導率の差分を利用することによって、洗浄処理が十分かどうかを的確に判定することができる。

#### 【 0 0 4 4 】

第 2 の実施形態の二酸化炭素の電解装置 1 B の運転動作について説明する。第 1 の電解装置 1 A の図 4 に示した運転動作と同様に、電解装置 1 A の立上げ工程 S 1 0 1、CO<sub>2</sub> の電解動作工程 S 1 0 2、及び電界性能が要求基準を満たしているかどうかの判定工程 S 1 0 3 を実施する。電解性能データが要求基準を満たしている場合には、CO<sub>2</sub> の電解動作 S 1 0 2 を継続し、電解性能データが要求基準を満たしていない場合に、リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 を実施する。

#### 【 0 0 4 5 】

リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 は、例えば図 7 に示すフロー図にしたがって実施する。電源 4 0 の出力停止（S 2 0 1）、カソード溶液及びアノード溶液の排出（S 2 0 2）、及びリンス液の供給（S 2 0 3）については、図 4 に示した第 1 の実施形態のフロー図と同様にして実施する。リンス液の供給を開始した後、電解セル 2 への流入口側に設置された第 2 の電気伝導度計 7 0 2 と電解セル 2 からの排出口側に設置された第 1 の電気伝導度計 7 0 1 とによって、リンス液の電気伝導率の測定を開始する（S 2 0 4）。電気伝導率の測定は常時実施され、各測定データはリフレッシュ動作制御部 8 0 1 に送られる。

#### 【 0 0 4 6 】

リフレッシュ動作制御部 8 0 1 において、第 2 の電気伝導度計 7 0 2 で測定された洗浄前のリンス液の電気伝導率と第 1 の電気伝導度計 7 0 1 で測定された洗浄後のリンス液の電気伝導率との差分が演算される。この電気伝導率との差分が要求基準を満たしているかどうか判定（S 2 0 5 - 2）される。洗浄後のリンス液の電気伝導率が十分に低下し、電気伝導率の差分が要求基準を下回った場合、リンス液中に溶け込んだ塩濃度が十分に小さいとリフレッシュ動作制御部 8 0 1 が判断し、リンス液の供給を停止（S 2 0 6）する。その後、ガス（リフレッシュガス）の供給（S 2 0 7）、カソード溶液、アノード溶液、及び CO<sub>2</sub> ガスの導入（S 2 0 8）、及び電源 4 0 の出力開始（S 2 0 9）について、図 4 に示した第 1 の実施形態のフロー図と同様にして実施する。

#### 【 0 0 4 7 】

上述したように、第 2 の実施形態の電解装置 1 B においては、第 1 の実施形態と同様に、CO<sub>2</sub> の電解動作工程の実施時間を過度に減らすことなく、リフレッシュ動作工程を実施することができる。さらに、リフレッシュ動作工程におけるリンス液の供給を、電解セル 2 の通過前後のリンス液の電気伝導率の差分を基づいて停止しているため、各種のリンス液を使用した場合においても、リフレッシュ動作工程を過度に実施することなく、リフレッシュ動作時間及び電解動作時間の中断時間を短縮することができる。このような CO

10

20

30

40

50

2 電解動作工程とリフレッシュ動作工程とを繰り返すことによって、電解セル 2 の電解性能を長時間にわたって維持しつつ、電解セル 2 を効率的に運転することが可能になる。

【0048】

(第3の実施形態)

図8は第3の実施形態による二酸化炭素の電解装置1Cの構成を示す図である。図8に示す二酸化炭素の電解装置1Cは、第2の実施形態による二酸化炭素の電解装置1Bの構成に、電解セル2のインピーダンスを測定する交流抵抗計703と、アノード溶液供給系統100内を循環するアノード溶液の電解質濃度を測定する電解液濃度測定計105と、電解セル2内を流通するCO<sub>2</sub>ガスの流量を測定する流量測定計304を追加したものであり、それ以外の構成は基本的に第2の実施形態による二酸化炭素の電解装置1Bと同様とされている。交流抵抗計703は、第1及び第2の電気伝導度計701、702と同様に、データ収集・制御部502やリフレッシュ動作制御部801と電氣的に接続され、電界動作時における電解セル2のインピーダンスを随時計測するようにデータ収集・制御部502により制御される。電解液濃度測定計105及び流量測定計304は、データ収集・制御部502やリフレッシュ動作制御部801と電氣的に接続され、それらで測定されたデータがデータ収集・制御部502に送られる。図8は単独の電解セル2を用いているが、第1の実施形態と同様に、図3に示したスタック型電解セル2Xを用いてもよい。

10

【0049】

第3の実施形態による二酸化炭素の電解装置1Cは、アノード側の電解質濃度を測定する電解液濃度測定計105と、カソード側のCO<sub>2</sub>ガス流量を測定する流量測定計304とを有しており、これらの測定データ(アノード側の電解質濃度及びカソード側のCO<sub>2</sub>ガス流量)の積の時間積分値、すなわち装置立上げ開始後及び前回のリフレッシュ動作の停止後からの経過時間が短い方を基準時間とし、この基準時間からの時間積分値を得ることができる。時間積分値が減少するという事は、アノード溶液中の電解質イオンがカソード側に移動し、かつCO<sub>2</sub>ガス流量が減少していることを意味するため、塩析出により流路閉塞が起き始めたと判定される。従って、上記電解質濃度とCO<sub>2</sub>ガス流量の積の時間積分値によって、リフレッシュ動作の開始時期を正確に判定することができる。

20

【0050】

また、第3の実施形態による二酸化炭素の電解装置1Cにおいて、交流抵抗計703により測定されたインピーダンスも、電解セル2の動作状態を表している。従って、電解セル2のインピーダンスから塩の析出による流路の閉塞状態を判定することができる。さらに、第1及び第2の実施形態に示した電解セル2の電解性能を示すデータ、すなわちセル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位等の電氣的なデータ、還元生成物中のCOやH<sub>2</sub>等の各生成物の生成量や比率等を含めて、塩の析出による流路の閉塞状態を判定することによって、電解セル2の性能や状態をより確実に判定することができる。従って、電解セル2のリフレッシュ動作をより適切な時期に実施することが可能となる。加えて、電解セル2のインピーダンスから、セパレータの乾燥の進行も判定することができ、これもリフレッシュ動作で解消することができる。

30

【0051】

第3の実施形態の二酸化炭素の電解装置1Cの運転動作について、図9に示す動作フロー図に基づいて説明する。まず、第1の電解装置1Aの図4に示した運転動作と同様に、電解装置1Aの立上げ工程及びCO<sub>2</sub>の電解動作工程を実施する。CO<sub>2</sub>の電解動作を開始したら、上記したアノード側の電解質濃度とカソード側のCO<sub>2</sub>ガス流量との積の時間積分値が要求水準を満たしているかどうかを判定する。同時に、電解セル2のインピーダンスが要求水準を満たしているかどうか、さらに第1及び第2の実施形態に示した電解セル2の電解性能を示すデータが要求水準を満たしているかどうかを判定する。これらの判定工程において、少なくとも1つのデータが要求水準を満たしていない場合に、リフレッシュ動作工程を実施する。なお、リフレッシュ動作工程を実施するかどうかは、1つのデータに限らず、複数のデータの組合せに基づいて判定するようにしてもよい。

40

【0052】

50

リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 は、第 2 の実施形態と同様して実施する。すなわち、電源 4 0 の出力停止、カソード溶液及びアノード溶液の排出、及びリンス液の供給を実施する。リンス液の供給を開始した後、電解セル 2 への流入口側に設置された第 2 の電気伝導度計 7 0 2 と電解セル 2 からの排出口側に設置された第 1 の電気伝導度計 7 0 1 とによって、リンス液の電気伝導率を測定し、リフレッシュ動作制御部 8 0 1 で第 2 の電気伝導度計 7 0 2 で測定された電気伝導率と第 1 の電気伝導度計 7 0 1 で測定された電気伝導率との差分が演算される。洗浄後のリンス液の電気伝導率が十分に低下し、電気伝導率の差分が要求基準を下回った場合、リンス液中に溶け込んだ塩濃度が十分に小さいとリフレッシュ動作制御部 8 0 1 が判断し、リンス液の供給を停止する。この後、リフレッシュガスの供給し、カソード溶液、アノード溶液、及び C O<sub>2</sub> ガスの導入し、電源 4 0 の出力を開始して、電解セル 2 の電解動作工程を実施する。

10

#### 【 0 0 5 3 】

上述したように、第 3 の実施形態の電解装置 1 C においては、電解セル 2 の流路の閉塞状態をより正確に判定することができるため、リフレッシュ動作工程を実施することができる。加えて、電解セル 2 のインピーダンスから、セパレータの乾燥の進行も判定することができる。これもリフレッシュ動作で解消することができる。従って、電解セル 2 の性能をより良い状態で維持することが可能になる。さらに、リフレッシュ動作工程におけるリンス液の供給を、電解セル 2 の通過前後のリンス液の電気伝導率の差分に基づいて停止しているため、各種のリンス液を使用した場合においても、リフレッシュ動作工程を過度に実施することなく、リフレッシュ動作時間及び電解動作時間の中断時間を短縮することができる。このような C O<sub>2</sub> 電解動作工程とリフレッシュ動作工程とを繰り返すことによって、電解セル 2 の電解性能を長時間にわたって維持しつつ、電解セル 2 を効率的に運転することが可能になる。

20

#### 【実施例】

#### 【 0 0 5 4 】

次に、実施例及びその評価結果について述べる。

#### 【 0 0 5 5 】

#### (実施例 1)

第 1 の実施形態にしたがって、図 1 に示す構成を有する二酸化炭素の電解装置を用意し、図 4 に示す電解装置の運転工程及び図 5 に示すリフレッシュ工程に基づいて電解装置を運転した。電解装置の運転後に電解性能を示すデータが要求水準を下回ったときに、リフレッシュ工程を実施した。リフレッシュ工程でリンス液の供給を継続すると、図 1 0 に示す模式図のように、リンス液の電気伝導率が時間と共に減少し、電気伝導率が図 1 1 の要求水準を示す計算結果のように、ある要求水準を下回ったときに、図 5 にしたがってリフレッシュ工程を終了し、電解セルへの電源出力を開始する。なお、リンス液の電気伝導率が時間と共に減少し、電気伝導率がある要求水準を下回ると、リンス液の電気伝導率が時間と共に減少しなくなり、一定の電気伝導率に漸近する。これは電解セルの塩析出が解消されたと判断でき、電解セルの C O<sub>2</sub> 電解性能が要求基準に戻ったことになる。

30

#### 【 0 0 5 6 】

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。

40

#### 【符号の説明】

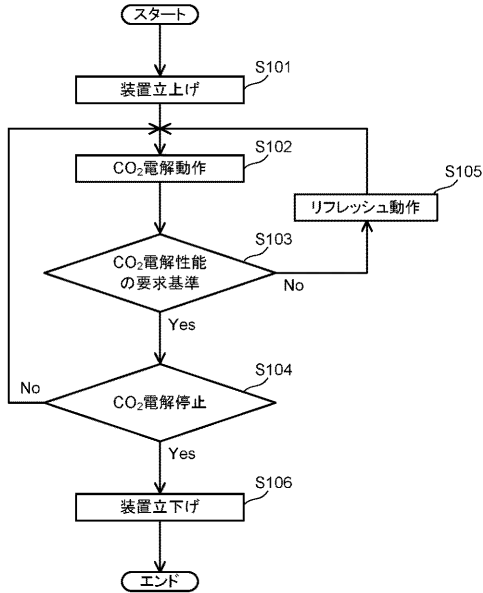
#### 【 0 0 5 7 】

1 , 1 A , 1 B , 1 C ... 二酸化炭素電解装置、 2 ... 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、 2 0 ... カソード部、 2 1 ... カソード溶液流路、 2

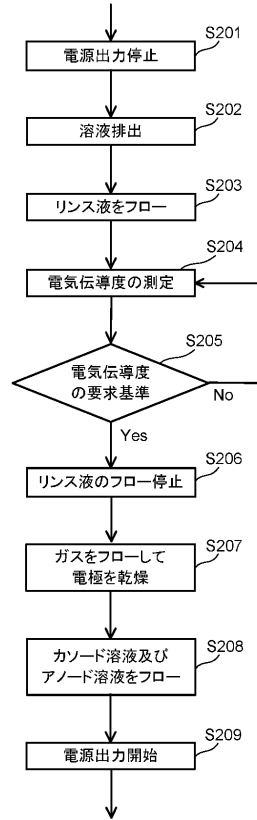
50



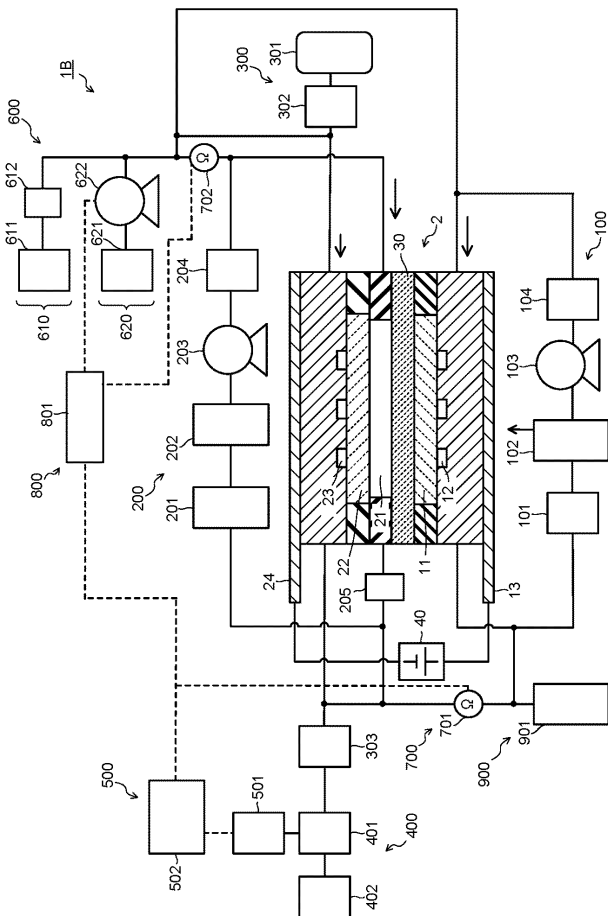
【 図 4 】



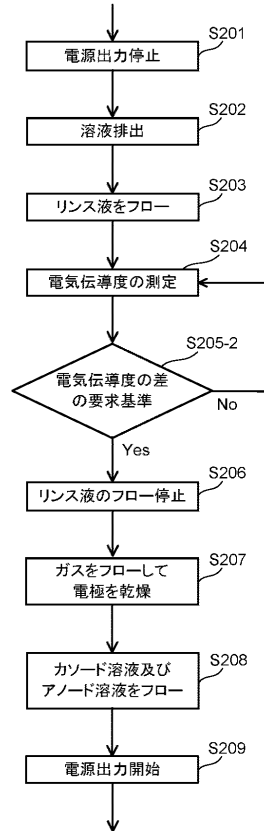
【 図 5 】



【 図 6 】

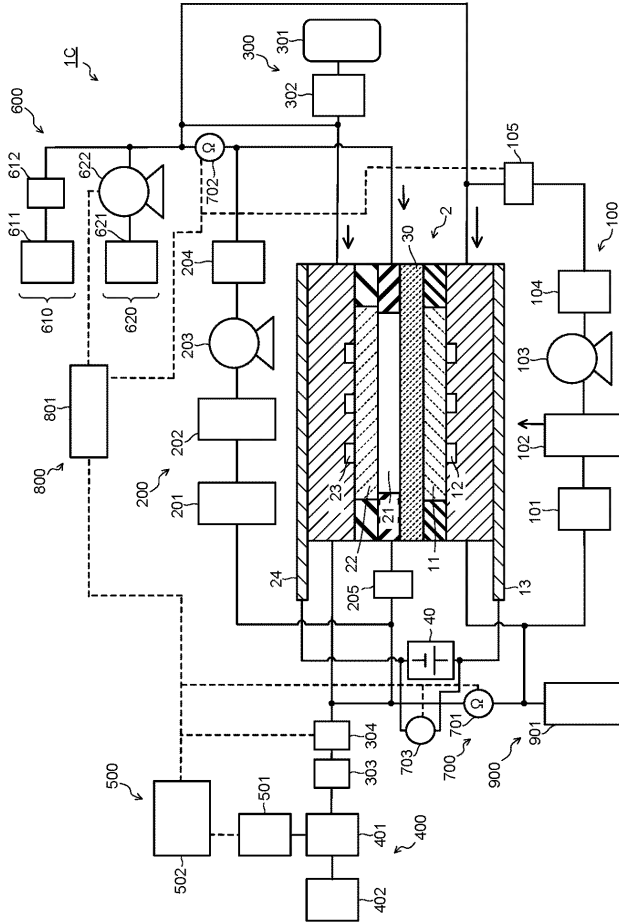


【 図 7 】

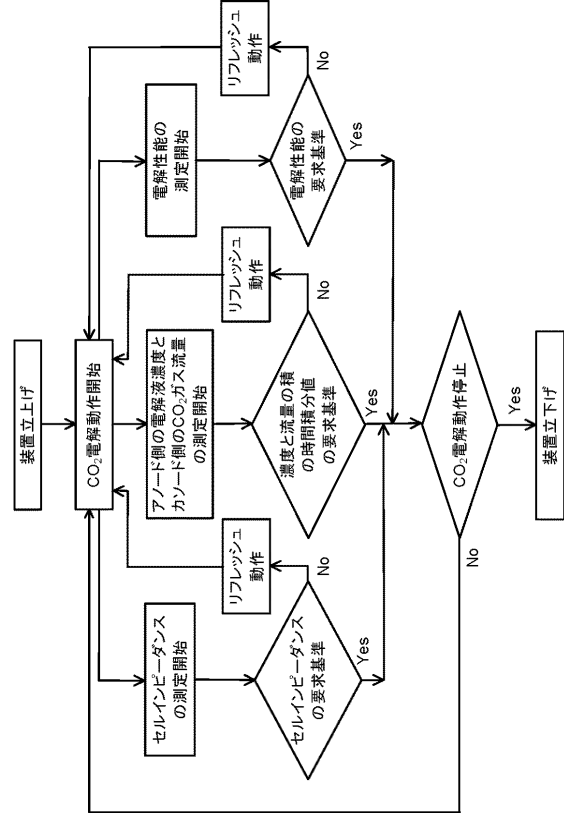




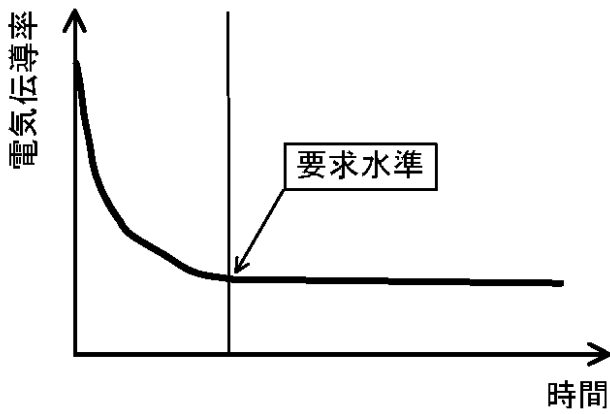
【 図 8 】



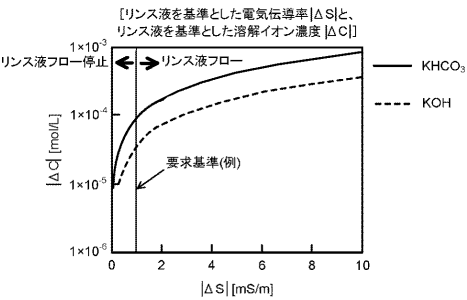
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小藤 勇介  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 元茂 朝日  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 菅野 義経  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 北川 良太  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 御子柴 智  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4K021 AA01 AB25 AC02 AC04 BA02 BC01 BC02 BC03 CA09 CA11  
CA15 DB02 DB12 DB16 DB28 DB31 DB43 DB53