

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6951309号
(P6951309)

(45) 発行日 令和3年10月20日(2021.10.20)

(24) 登録日 令和3年9月28日(2021.9.28)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 5 B	15/00	(2006.01)	C 2 5 B 15/00 3 0 3
C 2 5 B	3/26	(2021.01)	C 2 5 B 15/00 3 0 2 A
C 2 5 B	9/19	(2021.01)	C 2 5 B 3/26
			C 2 5 B 9/19

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2018-173972 (P2018-173972)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成30年9月18日(2018.9.18)	(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2020-45515 (P2020-45515A)	(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
(43) 公開日	令和2年3月26日(2020.3.26)	(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
審査請求日	令和2年7月1日(2020.7.1)	(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素電解装置および二酸化炭素電解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化炭素を含む第1の物質を還元して炭素化合物を含む第1の生成物を生成するためのカソードと、水または水酸化物イオンを含む第2の物質を酸化して酸素を含む第2の生成物を生成するためのアノードと、前記カソードに面するカソード流路と、前記アノードに面するアノード流路と、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、

前記カソード流路に前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給部と、

前記アノード流路に水を含む電解溶液を供給する溶液供給部と、

前記アノード流路または前記カソード流路から排出され、前記電解溶液およびリンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つを含み、且つ水を含む第1の液体の単位時間当たりの排出量を示すデータおよび前記第1の液体中の前記電解溶液および前記リンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つに含まれる少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータからなる群より選ばれる少なくとも一つのデータを取得する、少なくとも一つのセンサと、

前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加する電源制御部と、

前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給するガス供給部と前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記リンス液を供給する液供給部とを備えるリフレッシュ材供給部と、

前記少なくとも一つのデータに基づいて、前記二酸化炭素および前記電解溶液の供給を

10

20

停止すると共に、前記リフレッシュ材供給部により前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記ガス状物質を供給する第1の動作と、前記第1の動作後に前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記リンス液を供給する第2の動作と、を制御する制御部と、

を具備する、二酸化炭素電解装置。

【請求項2】

前記カソード流路から排出される前記第1の液体を前記溶液供給部を介して前記アノード流路に供給するための流路をさらに具備する、請求項1に記載の電解装置。

【請求項3】

前記カソード流路に接続され、前記第1の液体を収容する第1のタンクと、
前記アノード流路に接続され、前記電解溶液を収容する第2のタンクと、を具備し、
前記第1の液体は、前記第1のタンクから前記流路を介して前記第2のタンクに供給される、請求項2に記載の電解装置。

10

【請求項4】

前記溶液供給部は、前記第1の液体を収容するタンクを有し、
前記少なくとも一つのセンサは、前記タンク中の前記第1の液体の液面の高さを示すデータを取得する液面センサを有し、
前記第1の液体の単位時間当たりの排出量は、前記第1の液体の前記液面の高さと基準高さとの差から算出される、請求項1に記載の電解装置。

【請求項5】

前記少なくとも一つのセンサは、前記アノード流路または前記カソード流路の内部において光の屈折率または圧力を示すデータを取得するセンサを有し、
前記第1の液体の単位時間当たりの排出量は、前記アノード流路または前記カソード流路に対し、前記屈折率または前記圧力が変化して前記第1の液体が流れる時間を積算することにより算出される、請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の電解装置。

20

【請求項6】

二酸化炭素を含む第1の物質を還元して炭素化合物を含む第1の生成物を生成するためのカソードと、水または水酸化物イオンを含む第2の物質を酸化して酸素を含む第2の生成物を生成するためのアノードと、前記カソードに面するカソード流路と、前記アノードに面するアノード流路と、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、

30

前記カソード流路に前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給部と、
前記アノード流路に前記水を含む電解溶液を供給する溶液供給部と、
前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加する電源制御部と、
前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給するガス供給部と前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方にリンス液を供給する液供給部とを備えるリフレッシュ材供給部と、
前記カソード流路を介して供給される前記第1の生成物を用いた化学反応により第2の炭素化合物である第3の生成物を生成する反応器と、

前記反応器に接続された排出流路と、
前記排出流路を介して前記反応器に接続された第3のタンクと、
前記排出流路から前記第3のタンクに排出され、前記第3の生成物と水とを含む第2の液体の単位時間当たりの排出量を示すデータおよび前記第2の液体中の前記第3の生成物および前記水に含まれる少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータからなる群より選ばれる少なくとも一つのデータを取得する、少なくとも一つのセンサと、

40

前記少なくとも一つのデータに基づいて、前記二酸化炭素および前記電解溶液の供給を停止すると共に前記リフレッシュ材供給部により前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記ガス状物質を供給する第1の動作と、前記第1の動作後に前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記リンス液を供給する第2の動作と、を制御する制御部と、

50

を具備する、二酸化炭素電解装置。

【請求項 7】

前記少なくとも一つのセンサは、前記第 3 のタンク中の前記第 2 の液体の液面の高さを示すデータを取得する液面センサを有し、

前記第 2 の液体の単位時間当たりの排出量は、前記第 2 の液体の前記液面の高さとは基準高さとの差から算出される、請求項 6 に記載の電解装置。

【請求項 8】

前記少なくとも一つのセンサは、前記排出流路の内部において光の屈折率または圧力を示すデータを取得するセンサを有し、

前記第 2 の液体の単位時間当たりの排出量は、前記排出流路に対し、前記屈折率または前記圧力が変化して前記第 2 の液体が流れる時間を積算することにより算出される、請求項 6 または請求項 7 に記載の電解装置。

10

【請求項 9】

前記制御部は、前記電解溶液を排出することにより前記電解溶液から露出された前記アノード流路と前記カソード流路の少なくとも一方に、前記液供給部から前記リンス液を供給し、さらに前記ガス供給部から前記ガス状物質を供給するように、前記リフレッシュ材供給部の動作を制御する、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の電解装置。

【請求項 10】

前記制御部により制御され、前記リンス液および前記ガス状物質の少なくとも一つの流量を調整する流量制御部をさらに具備する、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の電解装置。

20

【請求項 11】

前記ガス状物質は、空気、二酸化炭素、酸素、窒素、およびアルゴンから選ばれる少なくとも一つを含む、請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか一項に記載の電解装置。

【請求項 12】

二酸化炭素を含む第 1 の物質を還元して炭素化合物を含む第 1 の生成物を生成するためのカソードに面するカソード流路に前記二酸化炭素を供給すると共に、水または水酸化物イオンを含む第 2 の物質を酸化して酸素を含む第 2 の生成物を生成するためのアノードに面するアノード流路に水を含む電解溶液を供給するステップと、

前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加し、前記カソード付近で前記第 1 の物質を還元して前記第 1 の生成物を生成すると共に、前記アノード付近で前記第 2 の物質を酸化して前記第 2 の生成物を生成するステップと、

30

前記アノード流路または前記カソード流路から排出され、前記電解溶液およびリンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つを含み、且つ水を含む第 1 の液体の単位時間当たりの排出量を示すデータおよび前記第 1 の液体中の前記電解溶液および前記リンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つに含まれる少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータからなる群より選ばれる少なくとも一つのデータを取得するステップと、

前記少なくとも一つのデータに基づいて、前記二酸化炭素および前記電解溶液の供給を停止すると共に、前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給し、その後前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記リンス液を供給するステップと、

40

を具備する、二酸化炭素電解方法。

【請求項 13】

二酸化炭素を含む第 1 の物質を還元して炭素化合物を含む第 1 の生成物を生成するためのカソードに面するカソード流路に前記二酸化炭素を供給すると共に、水または水酸化物イオンを含む第 2 の物質を酸化して酸素を含む第 2 の生成物を生成するためのアノードに面するアノード流路に水を含む電解溶液を供給するステップと、

前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加し、前記カソード付近で前記第 1 の物質を還元して前記第 1 の生成物を生成すると共に、前記アノード付近で前記第 2 の物質を酸化して前記第 2 の生成物を生成するステップと、

50

前記カソード流路を介して前記第1の生成物を反応器に供給し、前記第1の生成物を用いて第2の炭素化合物を含む第3の生成物を生成するステップと、

前記反応器から前記排出流路を介して第3のタンクに排出され、前記第3の生成物と水とを含む第2の液体の単位時間当たりの排出量を示すデータおよび前記第2の液体中の前記第3の生成物および前記水に含まれる少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータからなる群より選ばれる少なくとも一つのデータを取得するステップと、

前記少なくとも一つのデータに基づいて、前記二酸化炭素および前記電解溶液の供給を停止すると共に前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給し、その後前記アノード流路および前記カソード流路の少なくとも一方に前記リン酸液を供給するステップと、

10

を具備する、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および二酸化炭素電解方法に関する。

【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。

20

【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。

30

【0004】

二酸化炭素の電解装置としては、例えばカソードにAgナノ粒子触媒を用い、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。このような構成を有する電解装置を用いて、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性能の劣化が生じるという課題がある。このため、経時的なセル性能の劣化を抑制することを可能にした二酸化炭素の電解装置が求められている。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Zengcal Liu et al., Journal of CO_2 Utilization, 15, p.50-56(2015)

【非特許文献2】Sinchao Ma et al., Journal of Th

50

e Electrochemical Society, 161(10), F1124-F1131(2014)

【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、長時間にわたって電解セルの性能を維持することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態の二酸化炭素電解装置は、二酸化炭素を含む第1の物質を還元して炭素化合物を含む第1の生成物を生成するためのカソードと、水または水酸化物イオンを含む第2の物質を酸化して酸素を含む第2の生成物を生成するためのアノードと、カソードに面するカソード流路と、アノードに面するアノード流路と、アノードと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、カソード流路に二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給部と、アノード流路に水を含む電解溶液を供給する溶液供給部と、アノード流路またはカソード流路から排出され、電解溶液およびリンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つを含み、且つ水を含む第1の液体の単位時間当たりの排出量を示すデータおよび第1の液体中の電解溶液およびリンス液からなる群より選ばれる少なくとも一つに含まれる少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータからなる群より選ばれる少なくとも一つのデータを取得する、少なくとも一つのセンサと、アノードとカソードとの間に電圧を印加する電源制御部と、アノード流路およびカソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給するガス供給部とアノード流路およびカソード流路の少なくとも一方にリンス液を供給する液供給部とを備えるリフレッシュ材供給部と、少なくとも一つのデータに基づいて、二酸化炭素および電解溶液の供給を停止すると共に、リフレッシュ材供給部によりアノード流路およびカソード流路の少なくとも一方にガス状物質を供給する第1の動作と、第1の動作後にアノード流路およびカソード流路の少なくとも一方にリンス液を供給する第2の動作とを制御する制御部と、を具備する。

【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を示す断面図である。

【図3】図2に示す電解セルにおけるアノード溶液流路の一例を示す図である。

【図4】図2に示す電解セルにおけるカソード溶液流路の一例を示す図である。

【図5】図2に示す電解セルにおけるカソード溶液流路の他の例を示す図である。

【図6】図2に示す電解セルにおけるCO₂ガス流路の一例を示す図である。

【図7】図2に示す電解セルにおけるカソードの一例を示す図である。

【図8】図2に示す電解セルにおけるカソードの他の例を示す図である。

【図9】図2に示す電解セルにおけるカソードでの反応を模式的に示す図である。

【図10】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11】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12】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置の他の例を示す図である。

【図13】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置を他の例を示す図である。

【図14】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置の他の例を説明するための模式図である。

。

【図15】第1の実施形態の二酸化炭素電解装置を他の例を説明するための模式図である。

。

【図16】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17】図16に示す二酸化炭素電解装置の電解セルを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

10

20

30

40

50

以下、実施形態の二酸化炭素電解装置について、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。

【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の構成を示す図であり、図2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1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(CO_2)ガスを供給するガス供給系統300と、電解セル2における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、収集した生成物の種類や生成量を検出すると共に、生成物の制御やリフレッシュ動作の制御を行う制御系500と、カソード溶液やアノード溶液の廃液を収集する廃液収集系統600と、電解セル2のアノードやカソード等を回復させるリフレッシュ材供給部700とを具備している。

【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、アノード流路12(アノード溶液流路)、およびアノード集電板13を備えている。カソード部20は、カソード流路21(カソード溶液流路)、カソード22、カソード流路23(CO_2 ガス流路)、およびカソード集電板24を備えている。カソード溶液流路は無くても良い。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、図示しない一对の支持板で挟み込まれ、さらにボルト等で締め付けられている。図1および図2において、アノード11およびカソード22に電流を流す電源制御部40が設けられている。電源制御部40は電流導入部材を介してアノード11およびカソード22と接続されている。電源制御部40は、通常の系統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を有していてもよい。なお、電源制御部40は、上記電力源と、上記電力源の出力を調整してアノード11とカソード22との間の電圧を制御するパワーコントローラ等を有していてもよい。

【0012】

アノード11は、電解溶液としてのアノード溶液中の水(H_2O)の酸化反応を生じし、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^-)の酸化反応を生じし、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、アノード流路12に面する第2の面11bとを有する。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流路12内を流通する。アノード集電板13は、アノード流路12を構成する第1の流路板14のアノード11とは反対側の面と電氣的に接している。

【0013】

上述したように、実施形態の電解セル2においては、アノード11とセパレータ30とを密着させている。アノード11では酸素(O_2)が生成されるが、この際にセパレータをカソード溶液流路とアノード溶液流路とで挟み込んだセル構造では、アノード11で発生した酸素(O_2)ガスの気泡がアノード溶液流路に滞留し、アノードとセパレータ(イオン交換膜等)との間のセル抵抗が増加し、これによりアノードの電圧変動が大きくなる可能性がある。このような点に対して、アノード11とセパレータ30との間にアノード流路12を配置せず、アノード11とセパレータ30とを密着させることで、アノード11で発生した酸素ガスはアノード溶液と共にアノード流路12に排出される。これによって、アノード11とセパレータ30との間における酸素ガスの滞留が防止され、アノードの

10

20

30

40

50

電圧変動によるセル電圧の変動を抑制することが可能になる。

【0014】

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設けられており、これら溶液導入口および溶液導出口を介して、アノード溶液供給系統100によりアノード溶液が導入および排出される。第1の流路板14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。アノード流路12には、図3に示すように、複数のランド(凸部)15が設けられていることが好ましい。ランド15は、機械的な保持と電気的な導通のために設けられている。ランド15は、アノード溶液の流れを均一化させるために、互い違いに設けることが好ましい。このようなランド15によって、アノード流路12は蛇行している。さらに、酸素(O_2)ガスが混在するアノード溶液を良好に排出するためにも、アノード流路12にランド15を互い違いに設け、アノード流路12を蛇行させることが好ましい。

10

【0015】

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。

20

【0016】

アノード11は、セパレータ30とアノード流路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。

30

【0017】

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においては、二酸化炭素(CO_2)の還元反応と同時に、水(H_2O)の還元反応により水素(H_2)を発生する副反応が生起される場合がある。カソード22は、カソード流路21に面する第1の面22aと、カソード流路23に面する第2の面22bとを有する。カソード流路21は、電解溶液としての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。

40

【0018】

カソード流路21は、流路板25に設けられた開口部により構成されている。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、これら溶液導入口および溶液導出口を介して、カソード溶液供給系統200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

50

ード流路 2 1 内を流通する。カソード流路 2 1 を構成する流路板 2 5 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 (P E E K)、フッ素樹脂等の絶縁樹脂材料が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

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 $C O_2$ の還元反応が生じる。このため、カソード流路 2 1 には、図 4 に示すように、開口面積が広い開口部を適用することが好ましい。ただし、機械的な保持や電氣的な接続性を高めるために、図 5 に示すように、カソード流路 2 1 にランド (凸部) 2 6 を設けてもよい。カソード流路 2 1 のランド 2 6 は、カソード流路 2 1 の中央部に設けられており、カソード流路 2 1 内のカソード溶液の流通を妨げないように、ランド 2 6 より薄いブリッジ部 2 7 で流路板 2 5 に保持されている。カソード流路 2 1 にランド 2 6 を設ける場合、セル抵抗を低減するために、ランド 2 6 の数は少ない方が好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

カソード流路 2 3 は、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。 $C O_2$ ガス流路を構成する流路板 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、 T i や S U S 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、流路板 2 5、および流路板 2 8 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。

20

【 0 0 2 1 】

流路板 2 8 には、図示を省略したガス導入口とガス導出口とが設けられており、これらガス導入口およびガス導出口を介して、ガス供給系統 3 0 0 により $C O_2$ ガスもしくは $C O_2$ を含むガス (総称して、単に $C O_2$ ガスと呼称する場合もある。) が導入および排出される。 $C O_2$ ガスは、カソード 2 2 と接するようにカソード流路 2 3 内を流通する。カソード流路 2 3 には、図 6 に示すように、複数のランド (凸部) 2 9 が設けられていることが好ましい。ランド 2 9 は、機械的な保持と電氣的な導通のために設けられている。ランド 2 9 は互い違いに設けることが好ましく、これによりカソード流路 2 3 はアノード流路 1 2 と同様に蛇行している。カソード集電板 2 4 は、流路板 2 8 のカソード 2 2 とは反対側の面と電氣的に接している。

30

【 0 0 2 2 】

実施形態の電解セル 2 においては、アノード流路 1 2 およびカソード流路 2 3 にランド 1 5、2 9 を設けることで、アノード 1 1 とアノード流路 1 2 を構成する第 1 の流路板 1 4 との接触面積、およびカソード 2 2 とカソード流路 2 3 を構成する流路板 2 8 との接触面積を増やすことができる。また、カソード流路 2 1 にランド 2 6 を設けることで、カソード 2 2 とカソード流路 2 1 を構成する流路板 2 5 との接触面積を増やすことができる。これらによって、電解セル 2 の機械的な保持性を高めつつ、アノード集電板 1 3 とカソード集電板 2 4 との間の電氣的な導通が良好になり、 $C O_2$ の還元反応効率等を向上させることが可能になる。カソード流路 2 1 はセル抵抗の増加につながるため、無くてもよい。

40

【 0 0 2 3 】

カソード 2 2 は、図 7 に示すように、ガス拡散層 2 2 A とその上に設けられたカソード触媒層 2 2 B とを有している。ガス拡散層 2 2 A とカソード触媒層 2 2 B との間には、図 8 に示すように、ガス拡散層 2 2 A より緻密な多孔質層 2 2 C を配置してもよい。図 9 に示すように、ガス拡散層 2 2 A はカソード流路 2 3 側に配置され、カソード触媒層 2 2 B はカソード流路 2 1 側に配置される。カソード触媒層 2 2 B は、ガス拡散層 2 2 A 中に入り込んでいてもよい。カソード触媒層 2 2 B 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 2 2 A 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 2 2 C 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。

50

【 0 0 2 4 】

図9の模式図に示すように、カソード触媒層22Bにおいてはカソード流路21からカソード溶液やイオンが供給および排出される。ガス拡散層22Aにおいては、カソード流路23からCO₂ガスが供給され、またCO₂ガスの還元反応の生成物が排出される。ガス拡散層22Aに適度な撥水处理を施しておくことによって、カソード触媒層22Bには主としてガス拡散によりCO₂ガスが到達する。CO₂の還元反応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22Aとカソード触媒層22Bとの境界近傍、もしくはガス拡散層22A中に入り込んだカソード触媒層22B近傍で生起し、ガス状の生成物はカソード流路23から主として排出され、液状の生成物はカソード流路21から主として排出される。カソード流路21がない場合はカソード触媒層22Bとセパレータ30が接する。

10

【 0 0 2 5 】

カソード触媒層22B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22B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。

20

【 0 0 2 6 】

カソード触媒層22B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、触媒ナノ構造体、触媒ナノワイヤ、触媒ナノ担持構造体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。

30

【 0 0 2 7 】

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。

40

【 0 0 2 8 】

電解溶液としてのアノード溶液およびカソード溶液は、少なくとも水(H₂O)を含む溶液であることが好ましい。二酸化炭素(CO₂)は、カソード流路23から供給されるため、カソード溶液は二酸化炭素(CO₂)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H₂O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(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⁺)、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(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、

50

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つを含む水溶液が挙げられる。電解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。

【0029】

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

【0030】

アノード部10のアノード流路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、流量制御部(ポンプ)103、基準電極104、および圧力計105を有しており、アノード溶液がアノード流路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および流量制御部103において、流量や圧力が制御されてアノード流路12に導入される。

20

【0031】

カソード部20のカソード流路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、流量制御部(ポンプ)203、基準電極204、および圧力計205を有しており、カソード溶液がカソード流路21を循環するように構成されている。カソード溶液タンク202は、循環するカソード溶液中に含まれる一酸化炭素(CO)等のガス成分を収集するガス成分収集部206に接続されている。カソード溶液は、圧力制御部201および流量制御部203において、流量や圧力が制御されてカソード流路21に導入される。

30

【0032】

カソード流路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、流量制御部302、圧力計303、および圧力制御部304を有している。 CO_2 ガスは、流量制御部302および圧力制御部304において、流量や圧力が制御されてカソード流路23に導入される。ガス供給系統300は、カソード流路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。カソード流路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。

40

【0033】

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流路12やカソード流路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、アノード流路12、カソード22、カソード流路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600に排出される。廃液収集系統600は、アノード流路12およびカソード流路21に接続された廃液収集タンク601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601に収集される。バルブの開閉等は制御系500により一括して制御される。廃液収集タンク601は、リフレッシュ材供給部700から供給されるリンス液の収集部としても機能する。さらに、リフレッシュ材供給部700から供給され、液状物質を一部含むガス状物質も、必要に応じて廃液収集タン

50

ク601で収集される。

【0034】

リフレッシュ材供給部700は、ガス状物質供給系710とリンス液供給系720とを備えている。なお、リンス液供給系720は、場合によっては省くことも可能である。ガス状物質供給系710は、空気、二酸化炭素、酸素、窒素、アルゴン等のガス状物質の供給源となるガスタンク711と、ガス状物質の供給圧力を制御する圧力制御部712とを有している。リンス液供給系720は、水等のリンス液の供給源となるリンス液タンク721と、リンス液の供給流量等を制御する流量制御部(ポンプ)722とを有している。ガス状物質供給系710およびリンス液供給系720は、配管を介してアノード流路12、カソード流路21、およびカソード流路23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12、21、23に供給される。バルブの開閉等は制御系500により一括して制御される。

10

【0035】

電解装置1は、センサ71と、センサ72と、をさらに具備する。センサ71は、アノード流路12から排出される水を含む液体の単位時間当たりの排出量を示すデータを取得する。上記液体としては、例えばアノード溶液やリンス液等の排出液が挙げられる。センサ72は、カソード流路23から排出される水を含む液体の単位時間当たりの排出量を示すデータを取得する。上記液体としては、例えばカソード溶液やリンス液等の排出液が挙げられる。なお、センサ71およびセンサ72の少なくとも一つが設けられていればよい。

20

【0036】

センサ71としては、例えば液面センサを用いることができる。液面センサは、アノード溶液タンク102内の液体の液面の高さを検出する。例えば、液面の高さとは基準高さとの差から単位時間当たりの排出量を見積もることができる。なお、アノード溶液タンク102としてアノード流路12から排出される液体を収容するアノード排出溶液タンクと、アノード排出溶液タンクに流路を介して接続され、アノード溶液を収容するアノード溶液供給タンクと、を設け、液面センサによりアノード排出溶液タンクに収容される液体の高さを測定することにより上記排出量を示すデータを取得してもよい。

【0037】

センサ72としては、例えば液面センサを用いることができる。液面センサは、カソード溶液タンク202内の液体の液面の高さを検出する。例えば、液面の高さとは基準高さとの差から単位時間当たりの排出量を見積もることができる。なお、カソード溶液タンク202としてカソード流路21、23から排出される液体を収容するカソード排出溶液タンクと、カソード排出溶液タンクに流路を介して接続され、カソード溶液を収容するカソード溶液供給タンクと、を設け、液体センサによりカソード溶液供給タンクに収容される液体の高さを測定することにより上記排出量を示すデータを取得してもよい。

30

【0038】

上記データは、センサ71、72に接続されたりリフレッシュ制御部503に送られ、リフレッシュ制御部503は、上記データに基づいて後述するリフレッシュ動作を制御する。

40

【0039】

生成物収集部402に蓄積された還元生成物の一部は、制御系500の還元性能検出部501に送られる。還元性能検出部501においては、還元生成物中のCOやH₂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、制御系500のデータ収集・制御部502に入力される。さらに、データ収集・制御部502は電解セル2のセル性能の一部として、セル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位等の電気的なデータやアノード流路12およびカソード流路21の内部の圧力および圧力損失等のデータを収集してリフレッシュ制御部503に送る。

【0040】

データ収集・制御部502は、還元性能検出部501に加えて、電源制御部40、ポン

50

プ70、アノード溶液供給系統100の圧力制御部101や流量制御部103、カソード溶液供給系統200の圧力制御部201や流量制御部203、ガス供給系統300の流量制御部302や圧力制御部304、およびリフレッシュ材供給部700の圧力制御部712や流量制御部722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。なお、各配管には図示しないバルブが設けられており、バルブの開閉動作はデータ収集・制御部502からの信号により制御される。データ収集・制御部502は、例えば電解動作時に上記構成要素の動作を制御してもよい。

【0041】

リフレッシュ制御部503は、電源制御部40、アノード溶液供給系統100の流量制御部103、カソード溶液供給系統200の流量制御部203、ガス供給系統300の流量制御部302、およびリフレッシュ材供給部700の圧力制御部712、流量制御部722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。なお、各配管には図示しないバルブが設けられており、バルブの開閉動作はリフレッシュ制御部503からの信号により制御される。リフレッシュ制御部503は、例えば電解動作時に上記構成要素の動作を制御してもよい。また、リフレッシュ制御部503およびデータ収集・制御部502を一つの制御部により構成してもよい。

【0042】

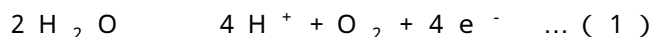
実施形態の二酸化炭素の電解装置1の運転動作について説明する。まず、図10に示すように、電解装置1の立上げ工程S101が実施される。電解装置1の立上げ工程S101においては、以下の動作が実施される。アノード溶液供給系統100においては、圧力制御部101や流量制御部103で流量や圧力を制御して、アノード溶液をアノード流路12に導入する。カソード溶液供給系統200においては、圧力制御部201や流量制御部203で流量や圧力を制御して、カソード溶液をカソード流路21に導入する。ガス供給系統300においては、流量制御部302や圧力制御部304で流量や圧力を制御して、CO₂ガスをカソード流路23に導入する。

【0043】

次に、CO₂の電解動作工程S102が実施される。CO₂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1の電源制御部40による電解電圧の印加を開始し、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付近での酸化反応およびカソード22付近での還元反応が生じる。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。また、電解セル2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。

【0044】

まず、主に水(H₂O)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との間に電源制御部40から電流を供給すると、アノード溶液と接するアノード11で水(H₂O)の酸化反応が生じる。具体的には、下記の(1)式に示すように、アノード溶液中に含まれるH₂Oが酸化されて、酸素(O₂)と水素イオン(H⁺)とが生成される。



【0045】

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。電源制御部40からカソード22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(CO₂)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、カソード流路23からカソード22に供給されたCO₂が還元されてCOが生成される。

10

20

30

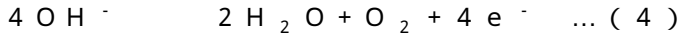
40

50



【0046】

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との間に電源制御部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。



10

【0047】

上述したカソード22における反応過程において、 CO_2 の還元反応は前述したように、ガス拡散層22Aとカソード触媒層22Bとの境界近傍で生起すると考えられる。この際、カソード流路21を流れるカソード溶液がガス拡散層22Aまで侵入したり、カソード触媒層22Bが水分過剰になったりすることによって、 CO_2 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のセル性能の低下は、アノード11およびカソード22付近におけるイオンや残存ガスの分布の偏り、カソード触媒層22Bの水分過剰、カソード22やアノード11における電解質の析出、さらにアノード流路12やカソード流路21における電解質の析出等によっても引き起こされる。

20

【0048】

また、電解動作によってカソード流路21やガス拡散層22Aに塩が析出し、流路の閉塞やガス拡散性の低下によりセル性能が低下する場合がある。これはイオンがセパレータ30やイオン交換膜を介してアノード11とカソード22との間で移動し、当該イオンがガス成分と反応するためである。例えば、アノード溶液に水酸化カリウム溶液を用い、カソードガスに二酸化炭素ガスを用いる場合、アノード11からカソード22にカリウムイオンが移動し、当該イオンが二酸化炭素と反応して炭酸水素カリウムや炭酸カリウム等の塩が生じる。カソード流路21やガス拡散層22A内において、上記塩が溶解度以下である場合にカソード流路21やガス拡散層22Aに上記塩が析出する。流路の閉塞により、セル全体の均一なガスの流れが妨げられてセル性能が低下する。特に複数のカソード流路21を設ける場合、セル性能の低下が顕著である。なお、ガス流速が部分的に速くなることなどで、セル自体の性能が向上する場合もある。これはガスの圧力が増加することによって、触媒への供給されるガス成分等が増加するまたはガス拡散性が増加することによりセル性能が向上させるためである。このようなセル性能の低下を検知するために、セル性能が要求基準を満たしているかどうかを判定する工程S103を実施する。

30

【0049】

データ収集・制御部502は前述したように、例えば定期的にまたは連続的に各生成物の生成量や比率、電解セル2のセル電圧、セル電流、カソード電位、アノード電位、アノード流路12の内部の圧力、カソード流路21の内部の圧力等のセル性能を収集する。さらに、データ収集・制御部502には、セル性能の要求基準が予め設定されており、収集した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_2 の電解停止（S104）を行うことなく、 CO_2 の電解動作S102が継続される。収集データが設定された要求基準を満たしていない場合には、リフレッシュ動作工程S105が実施される。

40

【0050】

データ収集・制御部502で収集するセル性能は、例えば電解セル2に定電流を流した際のセル電圧の上限値、電解セル2に定電圧を印加した際のセル電流の下限値、 CO_2 の還元反応により生成した炭素化合物のファラデー効率等のパラメータにより定義される。ここで、ファラデー効率は電解セル2に流れた全電流に対し、目的とする炭素化合物の生成に寄与した電流の比率と定義する。電解効率を維持するためには、定電流を流した際の

50

セル電圧の上限値は設定値の150%以上、好ましくは120%以上に達した際にリフレッシュ動作工程S105を実施するとよい。また、定電圧を印加した際のセル電流の下限値は設定値の50%以下、好ましくは80%以下に達した際にリフレッシュ動作工程S105を実施するとよい。炭素化合物等の還元生成物の生産量を維持するためには、炭素化合物のファラデー効率が設定値より50%以下、好ましくは80%以下になった場合にリフレッシュ動作工程S105を実施するとよい。

【0051】

セル性能の判定は、例えばセル電圧、セル電流、炭素化合物のファラデー効率、アノード流路12の内部の圧力、およびカソード流路21の内部の圧力の少なくとも1つのパラメータが要求基準が要求基準を満たしていない場合に、セル性能が要求基準を満たしていないと判定し、リフレッシュ動作工程S105を実施する。また、上記パラメータの2つ以上を組み合わせて、セル性能の要求基準を設定してもよい。例えば、セル電圧および炭素化合物のファラデー効率が共に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S105を実施するようにしてもよい。リフレッシュ動作工程S105は、セル性能の少なくとも1つが要求基準を満たしていない場合に実施する。CO₂電解動作工程S102を安定して実施するために、リフレッシュ動作工程S105は例えば1時間以上間隔を開けて実施することが好ましい。

【0052】

セル性能の要求基準をセル電圧、セル電流、炭素化合物のファラデー効率のいずれかだけで判断すると、セル性能が向上もしくは変化がない場合でも、流路やガス拡散層に塩が析出して出力が低下する場合にはリフレッシュが必要と判断される場合がある。電解装置では、セル性能の低下を事前に察知し、最適なタイミングでリフレッシュ動作を行うことが重要である。

【0053】

リフレッシュ動作の必要性の判断は、セル電圧や電流値、セルの圧力変化による塩の感知のみでなく、セパレータ30によりアノード11とカソード22との間を隔てている場合、アノード11とカソード22との間での気液分離の性能、つまり、アノード11とカソード22との間の液体、ガスの移動量や、生成物の量、基準電極との電圧差、これらパラメータからのファラデー効率の推測値等により判断する。各パラメータ値からのファラデー効率やリフレッシュ動作の必要性は、後述するパラメータからもリフレッシュ動作の必要性の判断として総合的に判定することができ、各値の組み合わせや計算手法は任意である。

【0054】

フラッキング性能を検出するための運転方法による各セルデータや圧力変化などから見積もられたフラッキング度によりリフレッシュ動作の必要性を判断してもよい。また、電解セル2の運転時間を考慮してもよい。運転時間は、運転開始後の運転時間のみでなく、これまでの運転時間の積算値でもよく、継続時間でもよく、リフレッシュ動作後の運転時間でもよく、さらには積算した電圧値と時間、電流値と時間の掛け算等の計算値でもよく、その組み合わせや計算方法は任意である。また、これら組み合わせの計算値は、単に継続時間等による判断よりも電解セル2の運転方法による違いが加味されるため、好ましい。さらには電流や電圧の変動値や電解液のpH値、変化値、酸素発生量、変動量を用いてもよい。

【0055】

リフレッシュ動作の必要性を判断する動作を行い、その運転時のセル電圧等のパラメータで判断すると、運転動作時間が減少してしまうが、リフレッシュ動作の必要性が的確に判断できるため、好ましい。なお、この際のリフレッシュ動作の必要性の判断時間は、リフレッシュ動作時間の少なくとも半分以下、好ましくは1/4以下、理想的には1/10以下であることが好ましい。また、リフレッシュ動作の必要性を判断するための各パラメータは、電解セル2の各データを電子的ネットワークを介して収集し、複数のセルのデータ収集・制御部502と解析部504により、ビックデータ解析や、機械学習などの解

10

20

30

40

50

析により必要なパラメータを導き出し、リフレッシュ制御部 503 にリフレッシュの必要性を判断するための各パラメータにより定義されるセル性能の要求基準を更新させ、常に最良のリフレッシュ動作を行うことができる。

【0056】

リフレッシュ動作工程 S105 は、例えば図 11 に示すフロー図にしたがって実施される。まず、電源制御部 40 による電解電圧の印加を停止し、CO₂ の還元反応を停止させる (S201)。このとき、必ずしも電解電圧の印加を停止しなくてもよい。次に、カソード流路 21 およびアノード流路 12 からカソード溶液およびアノード溶液を排出 (S202) させる。次に、リンス液をカソード流路 21 およびアノード流路 12 に供給 (S203) して洗浄を行う。

10

【0057】

リンス液を供給している間、アノード 11 とカソード 22 との間にリフレッシュ電圧を印加してもよい。これにより、カソード触媒層 22B に付着したイオンや不純物を除去することができる。主に酸化処理になるようにリフレッシュ電圧を印加すると触媒表面についたイオンや有機物等の不純物が酸化され除去される。また、この処理をリンス液中で行うことによって触媒のリフレッシュだけでなく、セパレータ 30 としてイオン交換膜を用いる場合にイオン交換樹脂中に置換されたイオンを除去することもできる。

【0058】

リフレッシュ電圧は、例えば -2.5V 以上 2.5V 以下であることが好ましい。リフレッシュ動作にエネルギーを使うため、リフレッシュ電圧の範囲は、できる限り狭い方が好ましく、例えば -1.5V 以上 1.5V 以下であることがより好ましい。リフレッシュ電圧は、イオンや不純物の酸化処理と還元処理が交互に行われるようにサイクリックに印加されてもよい。これにより、イオン交換樹脂の再生や触媒の再生を加速させることができる。また、リフレッシュ電圧として電解動作時の電解電圧と同等の値の電圧を印加して、リフレッシュ動作を行ってもよい。この場合、電源制御部 40 の構成を簡略化することができる。

20

【0059】

次に、カソード流路 21 およびアノード流路 12 にガスを供給 (S204) し、カソード 22 およびアノード 11 を乾燥させる。カソード流路 21 およびアノード流路 12 にリンス液を供給すると、ガス拡散層 22A 中の水の飽和度が上昇し、ガスの拡散性による出力低下が生じる。ガスを供給することにより、水の飽和度が下がるためセル性能が回復し、リフレッシュ効果が高まる。ガスは、リンス液流通後すぐに供給することが好ましく、少なくともリンス液の供給の終了後 5 分以内に行うことが好ましい。これは水の飽和度の上昇による出力低下が大きいためであり、例えば 1 時間おきにリフレッシュ動作を行うとすると、5 分間のリフレッシュ動作中の出力は 0V かあるいは著しく少ないため、出力の 5/60 を失う場合がある。

30

【0060】

以上のリフレッシュ動作が終了したら、カソード流路 21 にカソード溶液を、アノード流路 12 にアノード溶液を、カソード流路 23 に CO₂ ガスを導入 (S205) する。そして、電源制御部 40 によるアノード 11 とカソード 22 との間に電解電圧の印加を再開させて CO₂ 電解動作を再開する (S206)。なお、S201 で電解電圧の印加を停止していない場合には上記再開動作は行われない。各流路 12、21 からのカソード溶液およ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。

40

【0061】

リンス液の供給およびフロー (S203) は、カソード溶液およびアノード溶液に含まれる電解質の析出を防止し、カソード 22、アノード 11、および各流路 12、21 を洗浄するために実施される。そのため、リンス液は水が好ましく、電気伝導率が 1 mS/m 以下の水がより好ましく、0.1 mS/m 以下の水がさらに好ましい。カソード 22 やアノード 11 等における電解質等の析出物を除去するためには、低濃度の硫酸、硝酸、塩酸等の酸性リンス液を供給してもよく、これにより電解質を溶解させるようにしてもよい。

50

低濃度の酸性リンス液を用いた場合、その後工程で水のリンス液を供給する工程を実施する。ガスの供給工程の直前は、リンス液中に含まれる添加剤が残留することを防止するために、水のリンス液の供給工程を実施することが好ましい。図1は1つのリンス液タンク721を有するリンス液供給系720を示したが、水と酸性リンス液というように複数のリンス液を用いる場合には、それに応じた複数のリンス液タンク721が用いられる。

【0062】

特にイオン交換樹脂のリフレッシュのためには、酸またはアルカリのリンス液が好ましい。これは、イオン交換樹脂中にプロトンや OH^- の代わりに置換された、陽イオンや陰イオンを排出する効果がある。このため、酸とアルカリのリンス液を交互に流通させることや、電気伝導率が 1 mS/m 以下の水との組み合わせ、リンス液が混合しないように複数のリンス液の供給の合間にガスを供給することが好ましい。

10

【0063】

リンス液として反応によって生成した水を用いてもよい。例えば CO_2 とプロトンから還元によって CO を生成する場合、水が生じる。このときのカソード22から排出される水を気液分離によって分離し、カソード溶液タンク202に溜めて用いてもよい。このようにすると新たに外部からリンス液を供給せずに済み、システム上有利になる。また、電位を変化させて反応電流を増加させ、生成される水の量を増加させることにより、当該水をカソード流路21に供給してもよい。これにより、生成された水のタンクやリンス液として用いるための配管やポンプなどが不要になり、システム上有効な構成となる。また、カソード流路21に酸素を含むガスを供給し、電圧を印加することにより、アノード11の電解液またはリンス液を水分解し、対極に移動したプロトンや OH^- イオンから触媒によって生成する水によってリフレッシュ動作を行ってもよい。例えば、金触媒を用いて CO_2 を CO へ還元する電解セルで、ナフィオンをイオン交換膜として用いた場合、カソード22に空気を流通させて、セルに電位を掛けて水分解を行うと、カソード22に移動したプロトンが酸素と触媒によって反応し、水が生成する。この生成水でリフレッシュ動作を行うことができる。また、この後カソード22に酸素を含まないガスを供給することやガスの供給を停止することにより、水素ガスを発生させ、発生した水素によってカソード22を乾燥させるリフレッシュ動作を行ってもよい。これにより、プロトンや水素の還元力によって触媒のリフレッシュ動作を行うこともできる。

20

【0064】

ガスの供給およびフロー工程S204に用いるガスは、空気、二酸化炭素、酸素、窒素、およびアルゴンの少なくとも1つを含むことが好ましい。さらに、化学反応性の低いガスを用いることが好ましい。このような点から、空気、窒素、およびアルゴンが好ましく用いられ、さらには窒素およびアルゴンがより好ましい。リフレッシュ用のリンス液およびガスの供給は、カソード流路21およびアノード流路12のみに限らず、カソード22のカソード流路23と接する面を洗浄するため、カソード流路23にリンス液およびガスを供給してもよい。カソード流路23と接する面側からもカソード22を乾燥させるために、カソード流路23にガスを供給することは有効である。

30

【0065】

リフレッシュ用のリンス液およびガスをアノード部10およびカソード部20の両方に供給する場合について説明したが、アノード部10またはカソード部20の一方のみにリフレッシュ用のリンス液およびガスを供給してもよい。例えば、炭素化合物のファラデー効率は、カソード22のガス拡散層22Aとカソード触媒層22Bにおけるカソード溶液と CO_2 との接触領域により変動する。このような場合、カソード部20のみにリフレッシュ用のリンス液やガスを供給しただけで、炭素化合物のファラデー効率が回復することもある。使用する電解溶液（アノード溶液およびカソード溶液）の種類によっては、アノード部10またはカソード部20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の傾向に基づいて、アノード部10またはカソード部20の一方のみにリフレッシュ用のリンス液およびガスを供給してもよい。さらに、電解装置1の運転時間等によっては、アノード11およびカソード22を乾燥させるだけでセル性能が回復する場

40

50

合もある。そのような場合には、アノード部 10 およびカソード部 20 の少なくとも一方にリフレッシュ用のガスのみを供給するようにしてもよい。リフレッシュ動作工程 S 105 は、電解装置 1 の動作状況や傾向等に応じて種々に変更が可能である。

【0066】

上述したように、第 1 の実施形態の電解装置 1 においては、電解セル 2 のセル性能が要求基準を満たしているかどうかに基づいて、CO₂ の電解動作工程 S 102 を継続するか、もしくはリフレッシュ動作工程 S 105 を実施するかが判定される。リフレッシュ動作工程 S 105 でリフレッシュ用のリンス液やガスを供給することによって、セル性能の低下要因となるカソード溶液のガス拡散層 22A への侵入、カソード触媒層 22B の水分過剰、アノード 11 およびカソード 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、アノード流路 12、およびカソード流路 21 における電解質の析出等が取り除かれる。従って、リフレッシュ動作工程 S 105 後に CO₂ の電解動作工程 S 102 を再開することによって、電解セル 2 のセル性能を回復させることができる。このような CO₂ の電解動作工程 S 102 およびリフレッシュ動作工程 S 105 をセル性能の要求基準に基づいて繰り返すことによって、電解装置 1 による CO₂ の電解性能を長時間にわたって維持することが可能になる。

10

【0067】

電解溶液やリンス液をアノード流路 12 またはカソード流路 21、23 に導入する場合、毛細管現象によりアノード 11 またはカソード 22 の多孔質部に液体が侵入して液膜を形成し、多孔質部を閉塞する、いわゆるフラッディング現象が生じる場合がある。フラッディングを検知するのは困難で、例えば水素発生量を調べるためには、生成したガス成分のガスクロマトグラフ等の分析が必要である。塩の析出の度に流路に液体を流すことによる、フラッディングの進行度合いと、反応によるフラッディングの進行度合いを足し合わせたものは、塩の析出度合いとは異なるため、同時に塩の析出解消のための、ガス状物質の導入は必ずしも好ましくない。また、フラッディング防止のためのガス状物質の導入量を変化させる指標も少ない。

20

【0068】

フラッディングの度合いを簡略に検知し、それに合わせて導入ガス量や時間を変化させることや、塩の析出とは別にガスを導入する乾燥させるリフレッシュ動作だけを行うことで、効率良く電解セル 2 を運転することが可能となる。

30

【0069】

フラッディングの有無を簡略に検知する方法としては、アノード 11 からカソード 22 へ移動する水の量を検出する方法がある。この移動量の増加はフラッディングの進行を表す。実施形態の電解装置では、センサ 71 およびセンサ 72 の少なくとも一つのセンサによりアノード流路 12 またはカソード流路 21、23 から排出される水を含む液体の排出量を検出し、上記排出量に基づいて上記移動量を算出することによりフラッディングの有無を検知する。セル運転停止時にアノード 11 からカソード 22 へ移動する水の量とフラッディングに相関があるため、この移動量を測定することによりフラッディングを検知し、カソードにガスを導入し乾燥処理を行うことで、セルの効率を回復させ、効率運転を行うことができる。

40

【0070】

例えば、カソード流路 23 から排出される液体を収容するタンク（カソード溶液タンク 202）を設け、センサ 71 を設けることで、アノード 11 からカソード 22 へ移動した水の量を測定することができる。この際カソードの反応によって水が生じた場合があり、その水の量を、カソード溶液タンク 202 に溜まった水の量から減じることで移動量を測定することができる。カソード溶液タンク 202 は、カソード排出液とカソード排出ガスを分離する気液分離層を用いると、部品点数が減少しコストやサイズの観点から好ましい。カソード部 20 での還元生成物が液体の場合、カソード 22 から排出される液体量から水の移動量を求めるのは困難となるため、安定した成分比で反応するカソード反応が好ましい。

50

【0071】

通常のフラッシングによる性能低下が生じていない条件では、電解セル2に与えた電荷量(クーロン量)に対して、水の移動量の比率は一定である。しかし、フラッシングにより性能が低下すると、この移動量の比率が変化し、アノード11からカソード22へ移動する水の量が増加する。

【0072】

例えば、クーロン量に対して水の移動量が1:1、つまり、電子一個に対し水1分子が移動する場合を考えると、その比率が1:1.1を超えた段階でフラッシングを生じていると判断することができる。この比率は1:0.5~1:6程度の範囲で一定の値を示すが、任意である。この増加分が1:セルの任意の値(基準値)に加えて少なくとも0.1を超えるとフラッシングの可能性が非常に高い。より好ましくはセルの任意の値に加えて+0.02を超えた段階でフラッシングの可能性が高いといえる。

10

【0073】

フラッシングによる性能低下を事前に防ぐために、性能低下が生じる前、あるいは少なくとも生じ始めた段階を水の移動量から検知し、電解動作を停止し、カソード22に乾燥ガスを流通させることで、カソード22を乾燥処理するリフレッシュ動作を行うことができる。このような動作を行うことで、電解装置1の性能を維持することができる。なお、カソード22を乾燥させるとともに、アノード溶液の供給を停止し、アノード11にも乾燥ガスを流通させるとカソード22の乾燥が促進されるため好ましい。

【0074】

フラッシング防止のためのリフレッシュ動作は、好ましくは電解動作を行わない期間に行うことが好ましい。しかしながら、電解動作を停止するとタイミングによっては効率の低下を招く。そこで、カソード22を乾燥するリフレッシュ動作ではなく、カソード22に供給するガス中のガス量を増加させることで、電解動作を行いながらカソード22を乾燥することもできる。このようにすると電解動作を継続させることができるため好ましい。

20

【0075】

アノード流路12から排出される液体を収容するタンク(アノード溶液タンク102)を設け、センサ72を設けることで、カソード22からアノード11に移動する水の量(排出量)を測定することができる。アノード11での反応によって水が減る場合、その水の量を、センサ72のデータにより求められる液体の量から減じることでアノード11からカソード22に移動する水の量を測定することができる。

30

【0076】

アノード11での反応は、カソード22での反応よりもファラデー効率が安定することが多いため、センサ72を用いることにより安定的にカソード22からアノード11に移動する水の量を測定することができる。カソード22で二酸化炭素から様々な炭素化合物を比率を変化させて生成する場合、電流値に対し、反応によって生じる水の量が異なる。すると、算出した水の移動量を正確に求めることは困難である。正確に求めるために、カソード22で生じた複数の生成物量を正確に求めることは困難である。

【0077】

カソード流路21やカソード流路23から排出される液体を流路およびポンプ70を介してアノード溶液タンク102に戻してもよい。この場合、液体減少量が水の減少量として近似できる。

40

【0078】

排出されるアノード溶液をリンス液として用いることもできる。この場合はリンス液として用いた液体量を測定、算出し、移動量から加減算して計算する必要がある。

【0079】

センサ71およびセンサ72の両方を設けることにより、アノード11からカソード22に移動する水の量の変化から、カソード22での反応成分を推定することが可能である。例えば、変化量が少ない場合、カソード22での反応が水の生成量が少ない反応である

50

ことを検知できる。

【0080】

反応式： $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ で表される反応と、反応式： $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ で表される反応では、同じ電流値でも水の生成量が異なり、電流値と水の移動量とから反応による水の生成量を求めることもできる。

【0081】

センサ71、72の代わりに別のセンサを設けてもよい。図12は、電解装置の他の例を示す図である。図12に示す電解装置1は、センサ71、72の代わりにセンサ73を有する点が図1に示す電解装置1と異なる。共通部分については説明を適宜援用することができる。

10

【0082】

センサ73としては、例えば液体センサを用いることができる。液体センサは、カソード流路23に接続される気液二層流となる排出流路の内部において光の屈折率や圧力を示すデータを取得する。上記データに基づいて単位時間あたりの排出量を算出することができる。液体センサは、液面センサより安価で正確な排出量を算出しやすいため、好ましい。

【0083】

センサ73により取得されたデータは、センサ73に接続されたリフレッシュ制御部503に送られ、リフレッシュ制御部503は、上記データに基づいてフラッシングの有無を判断してリフレッシュ動作を制御する。

20

【0084】

図13は、電解装置1の他の例を示す図である。図13に示す電解装置1は、センサ71、72の代わりにセンサ74を有する点が図1に示す電解装置1と異なる。

【0085】

センサ74としては、例えば濃度センサを用いることができる。濃度センサは、例えばカソード溶液タンク202の液体中の少なくとも一種のイオンの濃度を示すデータを取得する。少なくとも一種のイオンとしては、例えば電解溶液に含まれるイオンが挙げられる。

【0086】

センサ73により取得されたデータは、センサ73に接続されたリフレッシュ制御部503に送られ、リフレッシュ制御部503は、上記データに基づいてフラッシングの有無を判断してリフレッシュ動作を制御する。

30

【0087】

上記データに基づいてアノード11からカソード22に移動する単位時間あたりのイオンの量が分かる。アノード11からカソード22に移動する単位時間あたりのイオンの量は電解セル2の運転条件によって変化する。イオンの移動量は電解セル2に流す電流から求めることが可能である。イオンの移動量は電解セル2の電流値と比例関係にあり、近似して求めることができる。特にセパレータ30にイオン交換膜を用いた場合の上記比例関係は正確である。

【0088】

水の移動量を考えると、特にセパレータ30にイオン交換膜を用いる場合は電流値に応じて移動した水の量を近似することができる。また、セパレータ30に多孔体を用いる場合はアノード溶液のイオンが移動する。このことからイオン濃度を測定することで水の移動量を算出することができる。水の移動量が電流量に対して大きくなれば、イオン濃度は低下し、フラッシングを検出することができる。フラッシングが進行していない場合は、水の移動量が電流量に対して通常量であり、イオン濃度の変化は小さい。

40

【0089】

検知しやすいイオンを含む検出用の試薬を電解溶液に加えてもよい。検出用の試薬としては、例えばUVや赤外に特徴的な吸収のある有機分子等が挙げられる。セパレータ30にイオン交換膜を用いた場合、大きな有機分子を用いることで、アノード11とカソード

50

22との間で検出用の試薬の移動がほぼ起こらないため、水の移動量の測定に好適である。また、反応に関与しない無機分子でもよい。

【0090】

電解動作を続けるとイオンの移動量に対し水の移動量の少ない電解セル2ではアノード溶液のイオン濃度が低下する現象が生じる。アノード溶液のイオン濃度が変化することによって特にセパレータ30として多孔体を用いる場合にセル抵抗が上昇する。さらに、濃度変化によって、カソード22での生成物が変わったり、アノード11の過電圧が上昇したりするため、反応効率が低下する。そこで、カソード溶液タンク202とアノード溶液タンク102とを配管等の流路により接続し、ポンプ70を介してカソード流路21、23から排出された液体をアノード流路12へと戻すことによってイオン濃度を一定に保つ

10

【0091】

電解セル2の運転停止時に水の移動量を測定する場合、フラッシング検知のために電解セル2を停止させることは、システム上効率的ではない。しかしながら、電解セル2の運転条件によって水の移動量は変化してしまう。特にセパレータ30としてイオン交換膜を用いた場合に顕著である。

【0092】

そこで、例えばセンサ71とセンサ74とを組み合わせるとアノード11からカソード22に移動したイオンの量と水の移動量とからフラッシングの有無を検知することができる。イオンの移動量は一価のイオンとすると電解セル2に流す電流値に近似できる。この電流値から求めた一価のイオンの移動量に対する水の移動量は通常のイオン交換膜を用いた場合に同量のモル数の水が移動する。この一価のイオンの移動量に対する水の移動量からフラッシングを検知することができる。

20

【0093】

ガス拡散層の撥水性、触媒層の撥水性、セパレータの種類、ガス流量、アノード溶液の成分等によって一価のイオンの移動量に対する水の移動量は変化し、この比率は任意であるが、フラッシングによる変化を検知することは可能であり、フラッシングしていない状態より水の移動量が多くなると、フラッシングが進行していることがわかる。

【0094】

アノード溶液をリンス液として用いることもできる。この場合はリンス液として用いた液体量を測定、算出し、イオン濃度を加減算して計算する必要がある。リンス液としてはカソード溶液タンク202にあるイオン濃度が高い液体より、アノード溶液タンク102の液体の方がイオン濃度が低い場合はリンス液として塩を溶解しやすく好ましい。逆の場合はカソード溶液タンク202にある液体を用いる方が好ましい。イオン濃度を測定することで、塩の析出度合いや、リンス液の効果を判断することもできる。また、液面センサと組み合わせ設置すると、カソード22での反応状況や、リンス液の効果、塩の析出度合いなど、セルの反応状況を詳しく測定することができる。

30

【0095】

電解セル2の外部にセンサを設けてもよい。図14および図15は、電解装置の他の例を説明するための模式図である。図14は、電解セル2と、反応器81と、タンク82と、センサ75と、センサ76と、を示す。図15は、電解セル2と、反応器83と、センサ75と、センサ76と、を示す。なお、センサ75およびセンサ76の少なくとも一つが設けられていればよい。なお、図1に示す電解装置1の説明を適宜援用することができる。

40

【0096】

反応器81は、例えば気液分離部401や生成物収集部402を介してカソード流路23に接続される。反応器81は、カソード流路23から排出される炭素化合物と、外部から供給される水素や水を反応させてメタノール等の炭素化合物を生成する。炭素化合物は、反応器81に接続された排出流路を介してタンク82に収容される。メタノールを生成する場合は水素と反応させ、Pd/ZnOやCu/ZnO触媒を用い200~400

50

程に加熱して反応させ、メタノールを生成する。

【0097】

二酸化炭素を還元することにより生成される炭素化合物を、水素と混合し、反応器81へ供給し、メタノールを合成することができる。合成後の液体はメタノールであるが、電解セル2からの水が混入する。ここでセンサ75としてメタノールの濃度を示すデータを取得する濃度センサを設けることにより、電解セル2由来の単位時間あたりの水の移動量(排出量)を測定することができる。測定された水の移動量からアノード11からカソード22へ移動した水の量を求め、フラッシングを検知することができる。

【0098】

センサ75として生成物を含む液体の少なくとも1種のイオンの濃度を示すデータを取得する濃度センサを用いても良い。液体に含まれるイオンの濃度と、電流値から求めたイオン量と比較し、単位時間あたりの移動した水の量を測定することができる。また、センサ75として、生成物を含む液体の液面の高さを示すデータを取得する液面センサを設けてもよい。

10

【0099】

センサ76としては、液体センサを用いてもよい。水素や炭素化合物の少なくとも一つの量からメタノールの合成量を確認できるため、液体センサにより排出流路の内部において光の屈折率または圧力を示すデータを取得してもよい。

【0100】

アノード11からカソード22に酸素が移動するクロスオーバー現象があり、特にセパレータ30に多孔体を用いる場合に顕著に生じる。移動した酸素はカソード22で炭素化合物や水素、プロトンと反応し、水を生じる。この反応は還元して生じた炭素化合物や水素を再び酸化して二酸化炭素や水に戻すため、電解セル2の効率が低下する。また、カソード22に移動したが再酸化させずに直接カソード流路23から移動した酸素も生じる。この酸素は反応器81で水素と反応し水を生じる。このクロスオーバー現象による酸素の移動量を、電解セル2の電流値、生成水の量などから求めることができる。これを正確に測定するためには、カソード流路23および反応器81から排出される液体の量(排出量)が測定できることが好ましく、両方に液体の排出量を測定可能なセンサを設けることが好ましい。これにより、カソード流路23から排出される液体の量と、反応器81から排出される液体の量との差から、カソード流路23から排出される酸素量を求めることができる。

20

30

【0101】

さらに、メタノールを合成した後に水等の不純物との分離工程後の装置にセンサを設けてもよい。これにより反応器81の選択性や、反応効率などを測定するセンサとして用いることができる。分離した水をアノード流路12に戻すことで、アノード溶液のイオン濃度の低下を抑制することもできる。

【0102】

なお、反応器81によりメタノールを合成する例を示したが、反応器81の生成物はメタノールに限らず任意である。例えば、メタン、エタノール、アセトン、酢酸、ギ酸、プロパノール、ブタノール、エチレン、エタン、ブタジエン、プロパジエン、等を生成することも可能である。

40

【0103】

反応器81の代わりに図15に示すように反応器83を設けてもよい。反応器83としては、例えば熱化学反応器だけでなく、電気化学反応器やバイオ反応器等を用いることができる。

【0104】

例えば、カソード22で生成されるCOガスをバイオ反応器でブタノールにする場合、生成したブタノールと水は分離する。よって、反応器83にセンサ75としてブタノールセンサやイオン濃度センサ、液面センサ等を設けることにより、電解セル2からの単位時間あたりの水の移動量を測定することができる。また、センサ76として、液体センサを

50

設け、排出流路の内部において光の屈折率または圧力を示すデータを取得してもよい。さらに、生成したブタノールと水が分離するため、分離した水をアノード流路12に戻すことで、アノード溶液のイオン濃度の低下を抑制することができる。

【0105】

(第2の実施形態)

図16は第2の実施形態による二酸化炭素の電解装置の構成を示す図であり、図17は図16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16に示す二酸化炭素の電解装置1Xは、第1の実施形態による二酸化炭素の電解装置1と同様に、電解セル2Xと、電解セル2X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2Xに二酸化炭素(CO₂)ガスを供給するガス供給系統300と、電解セル2Xにおける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、収集した生成物の種類や生成量を検出すると共に、生成物の制御やリフレッシュ動作の制御を行う制御系500と、アノード溶液の廃液を収集する廃液収集系統600と、電解セル2Xのアノードやカソード等を回復させるリフレッシュ材供給部700とを具備している。

【0106】

図16に示す二酸化炭素の電解装置1Xは、電解セル2Xの構成が相違することを除いて、基本的には図1に示した電解装置1と同様な構成を具備している。電解セル2Xは、図17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22、カソード流路23、およびカソード集電板24を備え、カソード流路21を有していない。電源制御部40は電流導入部材を介してアノード11およびカソード22と接続されている。なお、カソード溶液タンク202は、カソード流路21から排出される水を含む液体を収容するカソード排出溶液タンクとして機能する。なお、カソード流路21にカソード溶液を供給するために必要な構成要素は設けなくてもよい。

【0107】

アノード11は、セパレータ30と接する第1の面11aと、アノード流路12に面する第2の面11bとを有することが好ましい。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。アノード流路12は、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流路12内を流通する。アノード集電板13は、アノード流路12を構成する流路板14のアノード11とは反対側の面と電氣的に接している。カソード22は、セパレータ30と接する第1の面22aと、カソード流路23に面する第2の面22bとを有する。カソード流路23は、流路板28に設けられたピット(溝部/凹部)により構成されている。カソード集電板24は、カソード流路23を構成する流路板28のカソード22とは反対側の面と電氣的に接している。

【0108】

リフレッシュ材供給部700のガス状物質供給系710およびリンス液供給系720は、配管を介してアノード流路12およびカソード流路23と接続されている。アノード流路12およびカソード流路23は、配管を介して廃液収集系統600と接続されている。アノード流路12およびCO₂ガス流路から排出されたリンス液は、廃液収集系統600との廃液収集タンク601に回収される。アノード流路12およびCO₂ガス流路から排出されたリフレッシュ用のガスは、廃液収集系統600を介して図示しない廃ガス収集タンクに回収されるか、もしくは大気中に放出される。各部の構成材料等は、第1の実施形態の電解装置1と同様であり、詳細は前述した通りである。

【0109】

第2の実施形態の電解装置1Xにおいて、電解装置1Xの立上げ工程S101およびCO₂の電解動作工程S102は、カソード溶液の供給を実施しないことを除いて、第1の実施形態の電解装置1と同様に実施される。なお、カソード22におけるCO₂の還元反応は、カソード流路23から供給されたCO₂とセパレータ30を介してカソード22に

浸透したアノード溶液とにより行われる。セル性能が要求基準を満たしていないと判定されたとき、リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 を実施する。第 2 の実施形態の電解装置 1 X において、リフレッシュ動作工程 S 1 0 5 は以下のようにして実施される。

【 0 1 1 0 】

まず、 CO_2 還元反応を停止させる。このとき、電源制御部 4 0 による電解電圧の印加を維持してもよく、また停止してもよい。次に、アノード流路 1 2 からアノード溶液を排出させる。次に、リンス液供給系 7 2 0 からリンス液をアノード流路 1 2 およびカソード流路 2 3 に供給し、アノード 1 1 およびカソード 2 2 を洗浄する。リンス液を供給している間、第 1 の実施形態と同様にアノード 1 1 とカソード 2 2 との間にリフレッシュ電圧を印加してもよい。次に、ガス状物質供給系 7 1 0 からガスをアノード流路 1 2 およびカソード流路 2 3 に供給し、アノード 1 1 およびカソード 2 2 を乾燥させる。リフレッシュ動作工程に使用するガスやリンス液は、第 1 の実施形態と同様である。以上のリフレッシュ動作が終了したら、アノード流路 1 2 にアノード溶液を、カソード流路 2 3 に CO_2 ガスを導入する。そして、 CO_2 電解動作を再開する。電源制御部 4 0 による電解電圧の印加を停止していた場合、再開させる。

10

【 0 1 1 1 】

第 2 の実施形態の電解装置 1 X においても、電解セル 2 X のセル性能が要求基準を満たしているかどうかに基づいて、 CO_2 電解動作を継続するか、もしくはリフレッシュ動作を実施するかが判定される。リフレッシュ動作工程でリンス液やガスを供給することによって、セル性能の低下要因となるアノード 1 1 およびカソード 2 2 付近におけるイオンの分布の偏りが解消され、またカソード 2 2 における水分過剰やアノード 1 1 およびカソード 2 2 における電解質の析出、それによる流路閉塞等が取り除かれる。従って、リフレッシュ動作工程後に CO_2 の電解動作を再開することによって、電解セル 2 X のセル性能を回復させることができる。このような CO_2 の電解動作およびリフレッシュ動作をセル性能の要求基準に基づいて繰り返すことによって、電解装置 1 X による CO_2 の電解性能を長時間にわたって維持することが可能になる。

20

【 0 1 1 2 】

比較的低い圧力によってセパレータ 3 0 を液体が通過する場合、例えば親水性のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 多孔体などを用いて、リンス液をアノード流路 1 2 へのみ供給し、図示しないバルブ等でアノード出口の液体に圧力を加えるもしくはアノード出口を塞ぐ。するとリンス液はセパレータ 3 0 を通過し、カソード 2 2 に流れ、カソード 2 2 の排出口からリンス液が流出する。これにより、カソード 2 2 とアノード 1 1 のリフレッシュを同時に行うことができる。この構成はカソード 2 2 にリンス液を流通させる装置が不要であるため、装置がコンパクトになり、また、システムが簡略化されて好ましい。

30

【 0 1 1 3 】

なお、カソード 2 2 に空気ガスを導入する配管を接続してもよい。リフレッシュ時はカソード 2 2 に空気を含むガスを供給し、アノード 1 1 とカソード 2 2 との間にリフレッシュ電圧を印加することにより水電解反応を行ってもよい。アノード 1 1 側は、酸化触媒によって、酸素が発生し、生じたプロトンはセパレータ 3 0 あるいは電解質膜を通じてカソード 2 2 に移動する。カソード 2 2 ではプロトンと空気中の酸素がカソード触媒によって反応し、水が生成する。この生成水によってカソードの塩を溶解排出させることができる。また、生成水は純水のため、カソード 2 2 を洗浄することができる。この際、カソード 2 2 に移動したプロトンによってカソード 2 2 の不純物を還元処理することができ、触媒や部材を再生することができる。この構成はカソード 2 2 にリンス液を供給する装置が不要であるため、装置がコンパクトになり、また、システムが簡略化されてよい。また、その後の CO_2 ガスの流通前にカソードに流通した空気を停止させると、生じたプロトン同士が反応し、水素が発生し、生じた水を押し出すこともできる。 CO_2 で押し出す前に酸素含有ガスを停止させ、プロトンによる触媒や部材の再生機能がより効果を発揮することができる。これは酸素がないために、他の還元しにくい触媒やカソード 2 2 の各部材が還

40

50

元されるからである。具体的には不純物の有機物や、金属酸化物などがある。その後には CO_2 を供給して、反応させることでよりリフレッシュ効果が期待できる。

【0114】

また、第2の実施形態の電解装置1Xにおいてもリフレッシュ制御部503は、センサ71、72からデータに基づいてフラッシングの有無を判断してリフレッシュ動作を制御する。なお、第1の実施形態と同様に、センサ71、72の代わりにセンサ73やセンサ74を設けてもよい。これにより、フラッシングの有無に応じてリフレッシュ動作の要否を制御することができる。

【実施例】

【0115】

(実施例1)

図1に示した電解装置を組み立てて、二酸化炭素の電解性能を調べた。まず、多孔質層が設けられたカーボンペーパー上に、金ナノ粒子が担持されたカーボン粒子を塗布したカソードを、以下の手順により作製した。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、エチレングリコールとを混合した塗布溶液を作製した。金ナノ粒子の平均粒径は3nmであり、担持量は10質量%であった。この塗布溶液をエアブラシに充填し、Arガスを用いて多孔質層が設けられたカーボンペーパー上にスプレー塗布した。塗布後に純水で30分間流水洗浄し、その後過酸化水素水に浸漬してエチレングリコール等の有機物を酸化除去した。これを2×2cmの大きさに切り出してカソードとした。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/cm²と見積もられた。アノードには、Tiメッシュに触媒となるIrO₂ナノ粒子を塗布した電極を用いた。アノードとしてIrO₂/Tiメッシュを2×2cmに切り出したものを使用した。

【0116】

電解セル2は、図2に示したように、上からカソード集電板24、カソード流路23(流路板28)、カソード22、カソード流路21(流路板25)、セパレータ30、アノード11、アノード流路12(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。セパレータ30には、ナフィオン膜を用いた。アノード11のIrO₂/Tiメッシュは、PTFE多孔体に密着させた。カソード流路21の厚さは0.5mmとした。なお、評価温度は室温とした。

【0117】

上記した電解セル2を用いて図1に示した電解装置1を組み立て、電解装置を以下の条件で運転した。カソード流路21にCO₂ガスを60sccmで供給し、カソード流路21出口に液体トラップを設けた。アノード流路12に炭酸水素カリウム水溶液(濃度1MKHCO₃)を2mL/minの流量で300mL導入した。次に、電源制御部40により電圧を制御することにより、アノード11とカソード22の間に400mAの定電流を定電流密度100mA/cm²を流してCO₂の電解反応を行い、その際のセル電圧を計測してデータ収集・制御部で収集した。さらに、カソード流路23から出力されるガスの一部を収集し、CO₂の還元反応により生成されるCOガス、および水の還元反応により生成されるH₂ガスの生成量をガスクロマトグラフにより分析した。データ収集・制御部でガス生成量からCOもしくはH₂の部分電流密度、および全電流密度と部分電流密度の比であるファラデー効率を算出して収集した。同様にアノード溶液流路でのCOまたはH₂ガスの生成量をガスクロマトグラフにより分析した。

【0118】

カソード溶液タンク202からは純水を供給できるようにし、1時間ごとにポンプを動作させ、カソード流路21に3ccほどの水を供給した。カソード溶液タンク202には液面センサを設け、水の排出量を測定した。

【0119】

表1に約3時間毎に収集した電流密度とCOのファラデー効率、H₂のファラデー効率を示す。5.4時間後に排出液の量からカソード流路21に供給される水の量を除した量

10

20

30

40

50

が、電解によって生成する水の量に対して1.1を超える値を検出したため、カソード22とアノード11の両方に乾燥したCO₂ガスを3分間流通させるリフレッシュ動作を実施した。リフレッシュ動作としては、電解セル2のカソード流路21およびアノード流路12にCO₂ガスをフローさせ、カソード22、カソード流路21、アノード11、アノード流路12を乾燥させた。その後、カソード流路21およびアノード流路12に1M KOH水溶液をフローさせてCO₂電解反応を再開した。表1に示すように、6時間後には全電流密度が227 mA/cm²、COのファラデー効率は95%となり、リフレッシュ動作によりセル出力が回復することを確認した。9時間後には220 mA/cm²、94%であった。

【0120】

(実施例2)

実施例2では、カソード22に接続された排出流路の内部において光の屈折率を測定するための液体センサを設けた、このセンサは排出流路に液体が通過することを屈折率の変化によって光学的に検知するセンサで、屈折率が変化して液体が通過した時間を積算したものを排出量とすることができる。それ以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。

【0121】

表1に約3時間毎に収集した電流密度とCOのファラデー効率、H₂のファラデー効率を示す。実施例1と同様に5.4時間後に排出量からカソード流路23に供給される水の量を除した量が、電解によって生成する水の量に対して1を超える値を検出したため、リフレッシュ動作を実施した。6時間後には全電流密度が227 mA/cm²、COのファラデー効率は95%となり、リフレッシュ動作によりセル出力が回復することを確認した。9時間後には220 mA/cm²、94%であった。

【0122】

(実施例3)

実施例1と同様の構成で、カソード溶液タンク202に濃度センサを設け、排出される液体のカリウム濃度を測定した。それ以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。

【0123】

表1に約3時間毎に収集した電流密度とCOのファラデー効率、H₂のファラデー効率を示す。5.5時間後にカソード溶液タンク202のカリウムの濃度が、電荷の移動量と同じモル数のカリウム量を電解によって生成する水の量とカソード流路21に供給される水の量を足し合わせた液体量で割った値に0.9をかけた値を下回ったため、リフレッシュ動作を実施した。リフレッシュ動作としては、カソード流路21およびアノード流路12にCO₂ガスをフローさせ、カソード22、カソード流路21、アノード11、アノード流路12を乾燥させた。その後、カソード流路21およびアノード流路12に1M KOH水溶液をフローさせてCO₂電解反応を再開した。表1に示すように、全電流密度が6時間後には227 mA/cm²、COのファラデー効率は6時間後に95%となり、リフレッシュ動作によりセル出力が回復することを確認した。9時間後には94%であった。

【0124】

(実施例4)

次に図14に二酸化炭素電解セルの構造を示したように、上からカソード集電板24、カソード流路23、カソード22、セパレータ30、アノード11、アノード流路12、アノード集電板13の順で積層し、挟み込み、二酸化炭素電解セルとした。セパレータには親水処理したPTFE多孔体(商品名;ポアフロン)を用いた。なお、評価温度は室温であった。それ以外は実施例1と同様に実験を行った。

【0125】

表1に約3時間毎に収集した電流密度とCOのファラデー効率、H₂のファラデー効率を示す。5.2時間後にカソードの排出液の量からカソード入口から供給した水の量を除した量が、電解によって生成する水の量に対して1.2を超える値を検出したため、リフレッシュ動作を実施した。リフレッシュ動作としては、カソード流路23、アノード流路

10

20

30

40

50

1 2 に CO_2 ガスをフローさせ、カソード 2 2、カソード流路 2 3、アノード 1 1、アノード流路 1 2 を乾燥させた。その後、カソード流路 2 3 およびアノード流路 1 2 に 1 M KOH 水溶液をフローさせて CO_2 電解反応を再開した。表 1 に示すように、6 時間後には全電流密度が 248 mA/cm^2 、 CO のファラデー効率は 95% となり、リフレッシュ動作によりセル出力が回復することを確認した。9 時間後には 228 mA/cm^2 、94% であった。

【0126】

(実施例 5)

カソード排出液をアノード流路 1 2 に戻す操作を、リフレッシュ動作後に行った。それ以外は実施例 4 と同様に実験を行った。結果を表 1 に示す

10

【0127】

表 1 に約 3 時間毎に収集した電流密度と CO のファラデー効率、 H_2 のファラデー効率を示す。5.2 時間後と 10.1 時間後、14.9 時間後 19.7 時間後にそれぞれリフレッシュ動作を行うとともにカソード排出液をアノード流路 1 2 に戻した。

【0128】

12 時間後には全電流密度が 246 mA/cm^2 、 CO のファラデー効率は 95% となり、リフレッシュ動作によりセル出力が回復することを確認した。24 時間後には 244 mA/cm^2 、93% であった。

【0129】

(比較例 1)

20

リフレッシュ動作を行わないこと以外は実施例 1 と同様の条件で実験を行った。表 1 に約 3 時間毎に収集した電流密度と CO のファラデー効率、 H_2 のファラデー効率を示す。

【0130】

(比較例 2)

リフレッシュ動作を 12 時間ごとに継続して行った以外は実施例 1 と同様の条件で実験を行った。表 1 に約 3 時間毎に収集した電流密度と CO のファラデー効率、 H_2 のファラデー効率を示す。

【0131】

実施例 1 ~ 5、比較例 1、2 からわかるとおり、センサで取得されるデータに基づいてリフレッシュ動作を行うことにより、電流密度や、 CO のファラデー効率、および H_2 のファラデー効率等を改善させることができることがわかる。このことは、従来よりも長時間にわたってセル性能を維持できることを示している。

30

【0132】

【表 1】

		運転時間					
		0h	3h	6h	9h	12h	24h
実施例1	電流密度(mA/cm ²)	245	223	227	220	-	-
	ファラデー効率CO(%)	96	94	95	94	-	-
	ファラデー効率H ₂ (%)	1	2.5	2.6	2.8	-	-
実施例2	電流密度(mA/cm ²)	245	223	227	220	-	-
	ファラデー効率CO(%)	96	94	95	94	-	-
	ファラデー効率H ₂ (%)	1	2.5	2.6	2.8	-	-
実施例3	電流密度(mA/cm ²)	245	223	227	220	-	-
	ファラデー効率CO(%)	96	94	95	94	-	-
	ファラデー効率H ₂ (%)	1	2.5	2.5	2.7	-	-
実施例4	電流密度(mA/cm ²)	260	230	248	228	-	-
	ファラデー効率CO(%)	97	94	95	94	-	-
	ファラデー効率H ₂ (%)	1.1	2.7	2.1	2.8	-	-
実施例5	電流密度(mA/cm ²)	260	230	248	228	246	244
	ファラデー効率CO(%)	97	94	95	94	95	93
	ファラデー効率H ₂ (%)	1.1	2.7	2.1	2.8	2.3	3.5
比較例1	電流密度(mA/cm ²)	245	223	210	207	203	201
	ファラデー効率CO(%)	96	94	91	89	88	86
	ファラデー効率H ₂ (%)	1	2.5	4.5	6.7	7.8	8.8
比較例2	電流密度(mA/cm ²)	260	230	225	216	206	204
	ファラデー効率CO(%)	97	94	93	91	89	88
	ファラデー効率H ₂ (%)	1.1	2.7	5.1	7	8.3	9

10

20

【 0 1 3 3 】

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。

30

【符号の説明】

【 0 1 3 4 】

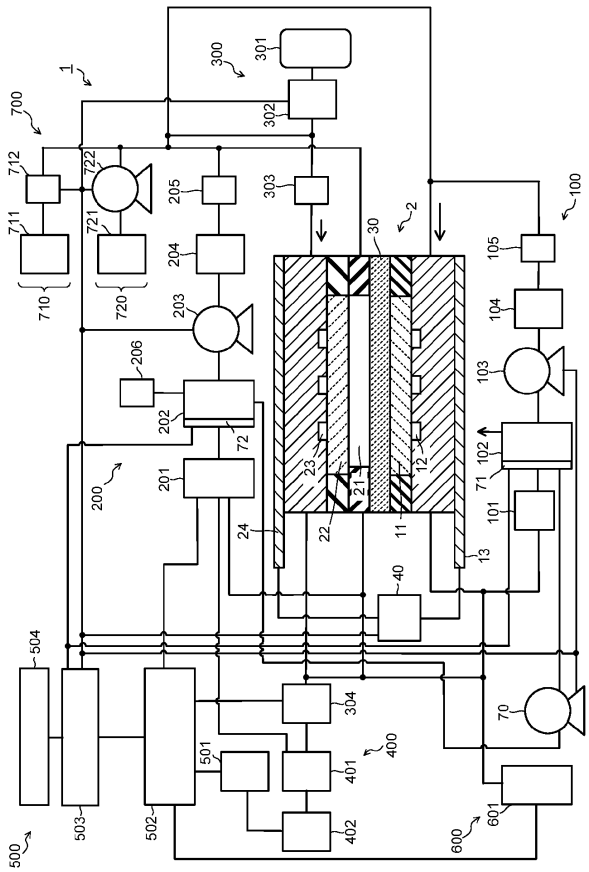
1 ... 電解装置、 1 X ... 電解装置、 2 ... 電解セル、 2 X ... 電解セル、 1 0 ... アノード部、 1 1 ... アノード、 1 2 ... アノード流路、 1 3 ... アノード集電板、 1 4 ... 流路板、 1 5 ... ランド、 2 0 ... カソード部、 2 1 ... カソード流路、 2 2 ... カソード、 2 2 A ... ガス拡散層、 2 2 B ... カソード触媒層、 2 2 C ... 多孔質層、 2 2 a ... 面、 2 2 b ... 面、 2 3 ... カソード流路、 2 4 ... カソード集電板、 2 5 ... 流路板、 2 6 ... ランド、 2 7 ... ブリッジ部、 2 8 ... 流路板、 2 9 ... ランド、 3 0 ... セパレータ、 4 0 ... 電源制御部、 7 0 ... ポンプ、 7 1 ... センサ、 7 2 ... センサ、 7 3 ... センサ、 7 4 ... センサ、 7 5 ... センサ、 7 6 ... センサ、 8 1 ... 反応器、 8 2 ... タンク、 8 3 ... 反応器、 1 0 0 ... アノード溶液供給系統、 1 0 1 ... 圧力制御部、 1 0 2 ... アノード溶液タンク、 1 0 3 ... 流量制御部、 1 0 4 ... 基準電極、 1 0 5 ... 圧力計、 2 0 0 ... カソード溶液供給系統、 2 0 1 ... 圧力制御部、 2 0 2 ... カソード溶液タンク、 2 0 3 ... 流量制御部、 2 0 4 ... 基準電極、 2 0 5 ... 圧力計、 2 0 6 ... ガス成分収集部、 3 0 0 ... ガス供給系統、 3 0 1 ... ガスポンプ、 3 0 2 ... 流量制御部、 3 0 3 ... 圧力計、 3 0 4 ... 圧力制御部、 4 0 0 ... 生成物収集系統、 4 0 1 ... 気液分離部、 4 0 2 ... 生成物収集部、 5 0 0 ... 制御系、 5 0 1 ... 還元性能検出部、 5 0 2 ... データ収集・制御部、 5 0 3 ... リフレッシュ制御部、 5 0 4 ... 解析部、 6 0 0 ... 廃液収集系統、 6 0 1 ... 廃液収集タンク、 7 0 0 ... リフレッシュ材供給部、 7 1 0 ... ガス状物質供給系、 7 1 1 ... ガスタンク、 7 1 2 ... 圧力制御部、 7 2 0 ... リンス液供給系、 7 2 1 ... リンス液タンク、 7 2 2 ...

40

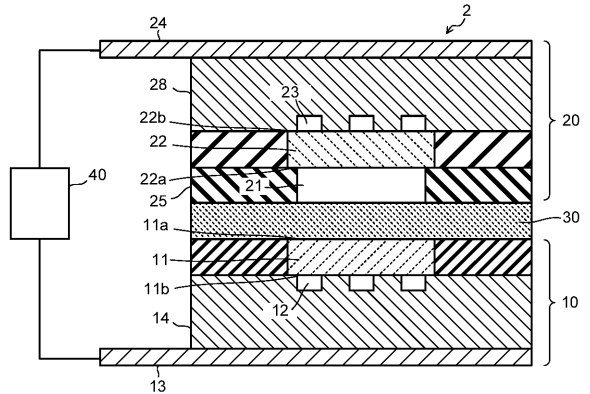
50

流量制御部

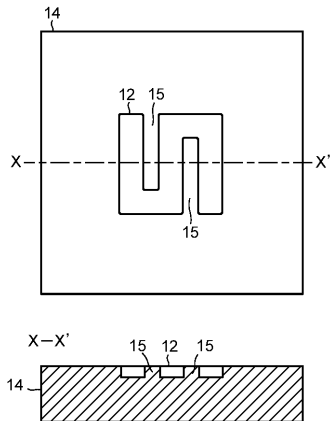
【図1】



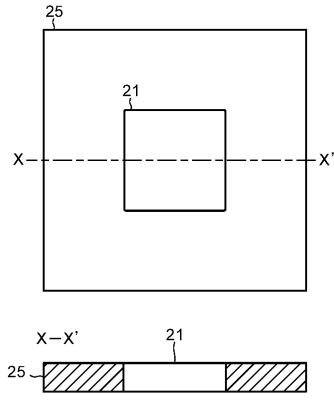
【図2】



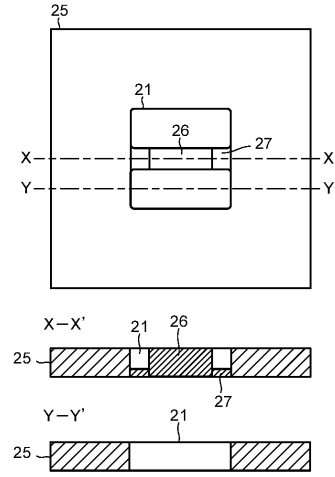
【図3】



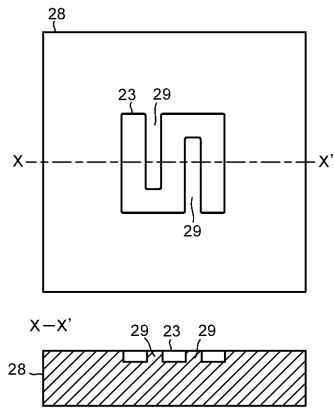
【 図 4 】



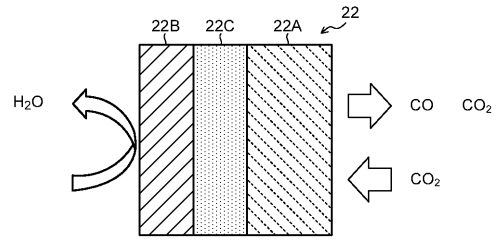
【 図 5 】



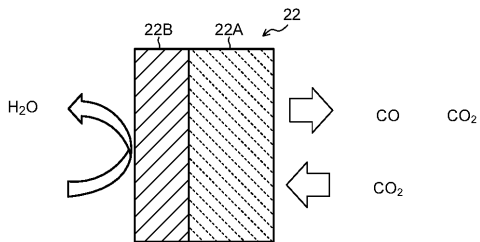
【 図 6 】



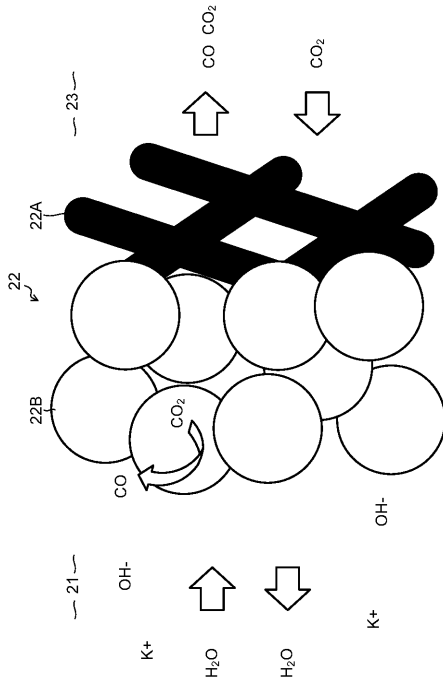
【 図 8 】



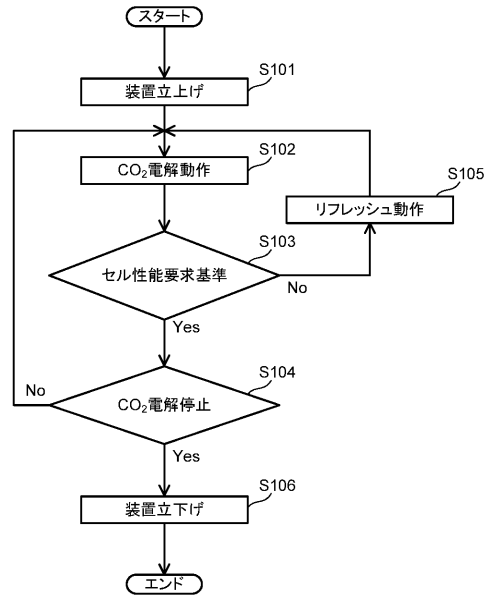
【 図 7 】



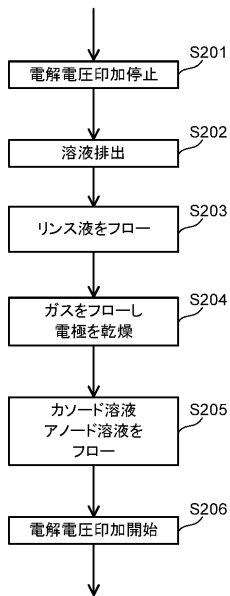
【図9】



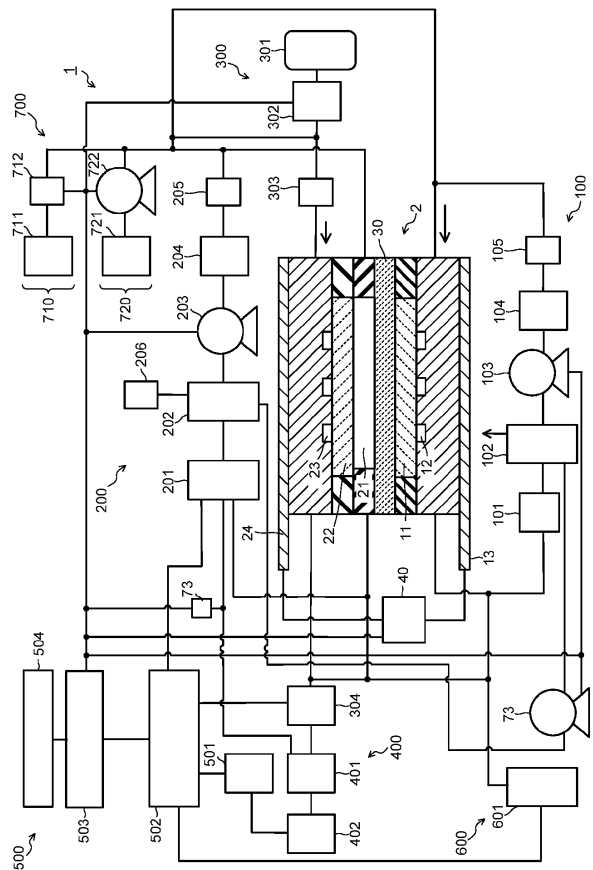
【図10】



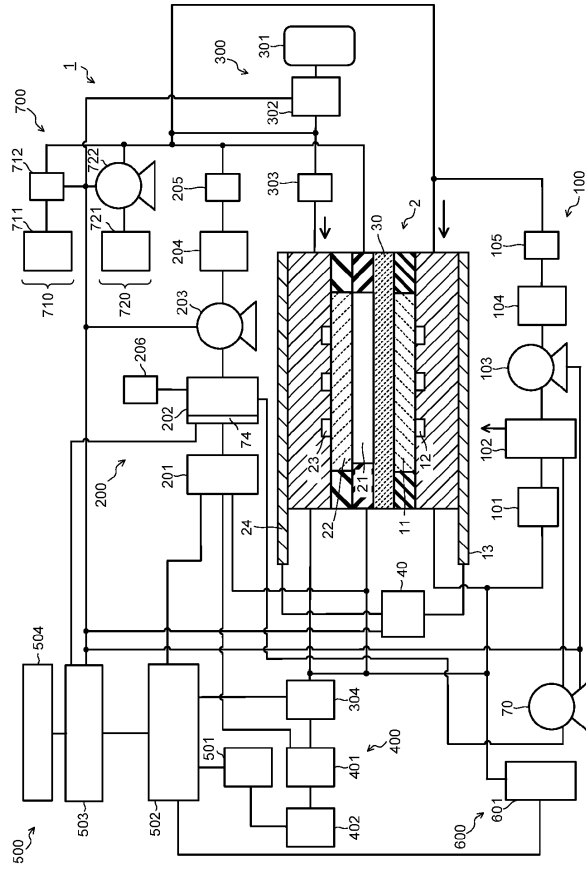
【図11】



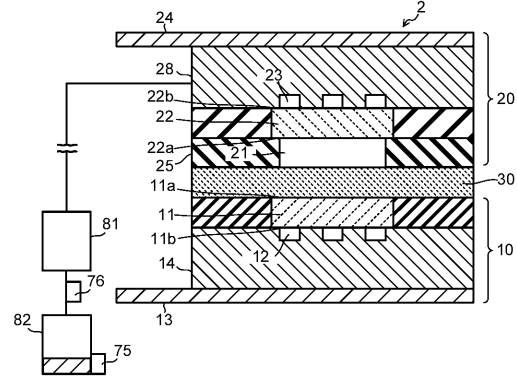
【図12】



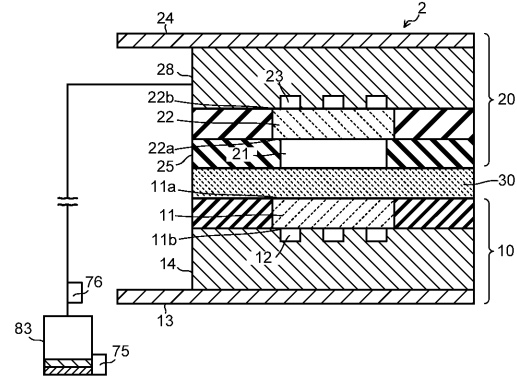
【図 13】



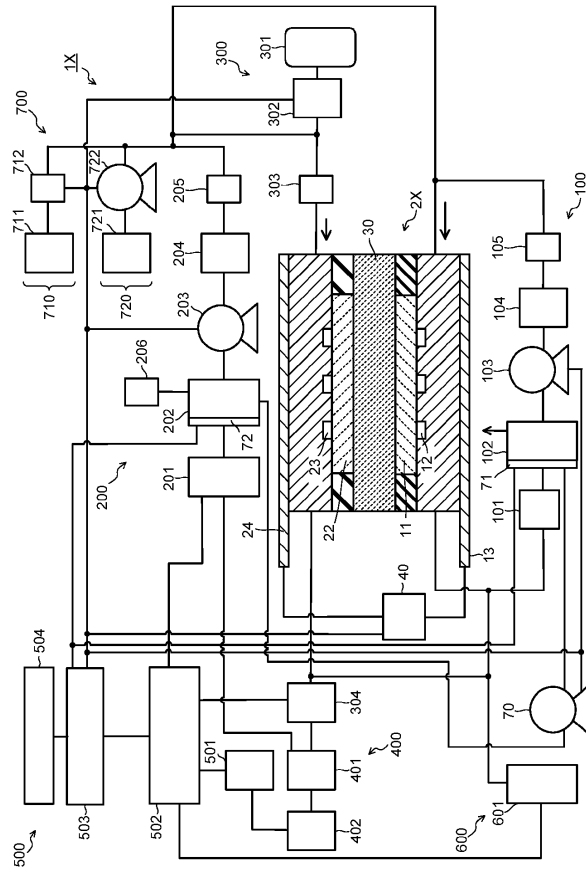
【図 14】



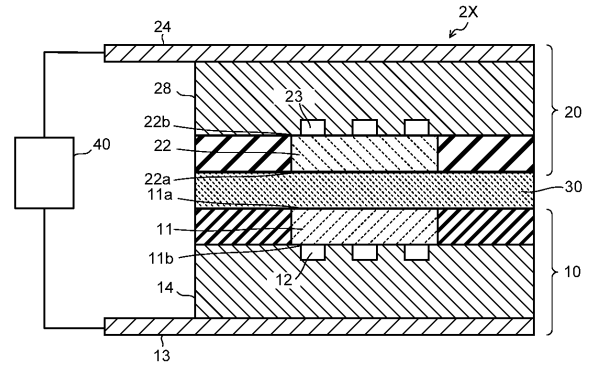
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

- (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 田村 淳
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
- (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 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

審査官 池ノ谷 秀行

- (56)参考文献 特開2018-123390(JP,A)
特開2005-243567(JP,A)
特開2005-052762(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/00-9/77
C25B 13/00-15/08