

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7138968号  
(P7138968)

(45)発行日 令和4年9月20日(2022.9.20)

(24)登録日 令和4年9月9日(2022.9.9)

(51)Int. Cl. F I  
*C 2 5 B 11/093 (2021.01)* C 2 5 B 11/093  
*C 2 5 B 1/02 (2006.01)* C 2 5 B 1/02  
*C 2 5 B 1/23 (2021.01)* C 2 5 B 1/23

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願2020-511055(P2020-511055)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	平成31年3月28日(2019.3.28)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/013888		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02019/189701	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和1年10月3日(2019.10.3)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和3年12月9日(2021.12.9)	(74)代理人	100163496
(31)優先権主張番号	特願2018-66164(P2018-66164)		弁理士 荒 則彦
(32)優先日	平成30年3月29日(2018.3.29)	(74)代理人	100161207
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 西澤 和純
		(74)代理人	100147267
			弁理士 大槻 真紀子
		(72)発明者	細野 秀雄
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電解セル及び電解装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化炭素の分解用である電解セルであって、

カソードと、

アノードと、

酸化物イオン電導性を有する固体電解質と、

を備え、

前記カソードが以下の(A)又は(B)であることを特徴とする電解セル。

(A) 金属と第一マイエナイト型化合物とを含む；

(B) 金属と第二マイエナイト型化合物とを含み、前記第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含む、

ここで、前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物であり、

前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、同じでも、異なってもよく、

前記マイエナイト型化合物は、

Ca及びSrからなる群から選択される少なくとも1種の元素とAlとを含有し、酸化物換算したCaOとSrOの合計と $Al_2O_3$ のモル比が、 $12.6 : 6.4 \sim 11.7 : 7.3$ である。

【請求項2】

前記マイエナイト型化合物が、

( i ) B、Si及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～17モル%；

( i i ) Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～5モル%；

( i i i ) Mg及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～10モル%；

( i v ) Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の希土類元素、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属元素、及び

Zn、Cd、In及びSnからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の典型金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～8モル%、を含有する、請求項1に記載の電解セル。

【請求項3】

前記固体電解質が、第三マイエナイト型化合物である、請求項1又は2に記載の電解セル。

ここで、前記第三マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ で表される代表組成を有する前記マイエナイト型化合物であり、

前記第三マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物又は前記第二マイエナイト型化合物と同じでも、異なってもよい。

【請求項4】

前記アノードが、前記第一マイエナイト型化合物又は前記第二マイエナイト型化合物である、請求項1～3に記載の電解セル。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の電解セルを備える電解装置。

【請求項6】

請求項5に記載の電解装置を用いた二酸化炭素の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解セル及び電解装置に関する。

【背景技術】

【0002】

地球規模での温室効果ガスの削減義務化（パリ協定）に伴い、二酸化炭素固定化、二酸化炭素分解の研究が盛んに行われているが、中でも電気分解は新しい選択肢の一つとして注目されている。

【0003】

例えば、熔融塩を電解質としてCO<sub>2</sub>ガスを固体炭素とO<sub>2</sub>ガスとに分解する方法が提案されている（例えば特許文献1）。

また、ZrO<sub>2</sub>にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加してからなるイットリア安定化ジルコニア（以後、「YSZ」ともいう。）など欠陥移動型酸化物イオン伝導体を電解質として二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に電気分解する方法が提案されている（例えば特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-237901号公報

【特許文献2】特開2013-173980号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、熔融塩を電解質として用いる場合、高温の熔融塩を保持する容器の問題など産業への応用には不向きという問題がある。

また、イットリア安定化ジルコニアなど欠陥移動型酸化物イオン伝導体や熔融塩を電解質として用いる場合、過剰な酸化物イオン電流を流すと不可逆的な黒化が起こり、黒化が起こった部位は結晶骨格が壊れているため機械的強度が低下するという問題がある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明者は、マイエナイト型化合物を電極として用いることにより従来の方法よりも低い活性化エネルギーで簡単に二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に電気分解できることを見出し、本発明に至った。

10

## 【 0 0 0 7 】

すなわち本発明の要旨は、

[ 1 ] カソードと、アノードと、酸化物イオン電導性を有する固体電解質と、を備える、電解セルであって、前記カソードが以下の ( A ) 又は ( B ) であることを特徴とする電解セル。

( A ) 金属と第一マイエナイト型化合物とを含む；

( B ) 金属と第二マイエナイト型化合物とを含み、前記第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含む、

ここで、前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物であり、

20

前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、同じでも、異なってもよく、

前記マイエナイト型化合物は、

Ca 及び Sr からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素と Al とを含有し、酸化物換算した CaO と SrO の合計と  $Al_2O_3$  のモル比が、 $12.6 : 6.4 \sim 11.7 : 7.3$  である。

[ 2 ] 前記マイエナイト型化合物が、

( i ) B、Si 及び Ge からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で 0 ~ 17 モル%；

30

( ii ) Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で 0 ~ 5 モル%；

( iii ) Mg 及び Ba からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で 0 ~ 10 モル%；

( iv ) Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の希土類元素、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Ir 及び Pt からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属元素、及び

Zn、Cd、In 及び Sn からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の典型金属元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で 0 ~ 8 モル%、を含有する、[ 1 ] に記載の電解セル。

40

[ 3 ] 前記固体電解質が、第三マイエナイト型化合物である、[ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の電解セル。

ここで、前記第三マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  で表される代表組成を有する前記マイエナイト型化合物であり、

前記第三マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物又は前記第二マイエナイト型化合物と同じでも、異なってもよい。

[ 4 ] 前記アノードが、前記第一マイエナイト型化合物又は前記第二マイエナイト型化合物である、[ 1 ] ~ [ 3 ] に記載の電解セル。

[ 5 ] 前記電解セルが、二酸化炭素を分解用である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載

50

の電解セル。

【 6 】 【 1 】 ~ 【 5 】 のいずれかに記載の電解セルを備える電解装置。

【 7 】 【 6 】 に記載の電解装置を用いた二酸化炭素の分解方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、従来の方法よりも低い活性化エネルギーで簡便に二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に電気分解できる電解セル等を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態の二酸化炭素電解セルの構成を示す模式図である。

10

【 図 2 】 本発明の一実施形態の二酸化炭素電解セルを備える電解装置の構成を示す模式図である。

【 図 3 】 本発明の二酸化炭素電解セルの電圧と交換電流の依存性を示す図である。

【 図 4 】 本発明の二酸化炭素電解セルの電流の温度依存性を示す図である。

【 図 5 】 二酸化炭素電解セルの二酸化炭素分解反応の活性化エネルギーを示す図である。

【 図 6 】 実施例 1 における、電気化学特性評価前後の電極部分の C 1 2 A 7 の X P S スペクトルである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明について以下に詳細に説明する。

20

( 電解セル )

本発明の第一の実施形態の電解セルは、カソードと、アノードと、酸化物イオン電導性を有する固体電解質と、を備える、電解セルである。前記カソードが金属と第一マイエナイト型化合物とを含む。

本発明の第二の実施形態の電解セルは、カソードと、アノードと、酸化物イオン電導性を有する固体電解質と、を備える、電解セルである。前記カソードが金属と第二マイエナイト型化合物とを含み、前記第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含む。

【 0 0 1 1 】

ここで、第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルにおいて、前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物である。

30

前記第一マイエナイト型化合物及び前記第二マイエナイト型化合物が、同じでも、異なってもよい。

第一の実施形態及び第二の実施形態に係る前記マイエナイト型化合物は、Ca及びSrからなる群から選択される少なくとも1種の元素とAlとを含有し、酸化物換算したCaOとSrOの合計と $Al_2O_3$ のモル比が、 $12.6 : 6.4 \sim 11.7 : 7.3$  である。

【 0 0 1 2 】

第一の実施形態及び第二の実施形態に係る前記マイエナイト型化合物は、

40

( i ) B、Si及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0~17モル%；

( i i ) Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0~5モル%；

( i i i ) Mg及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0~10モル%；

( i v ) Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の希土類元素、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属元素、及び

50

Zn、Cd、In及びSnからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の典型金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～8モル%、を含有することが好ましい。

【0013】

前記第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルに用いる固体電解質が、第三マイエナイト型化合物であることが好ましい。ここで、前記第三マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ で表される代表組成を有する前記マイエナイト型化合物である。前記第三マイエナイト型化合物が、前記第一の実施形態の電解セルに用いる前記第一マイエナイト型化合物、又は第二の実施形態の電解セルに用いる前記第二マイエナイト型化合物と同じでも、異なってもよい。

【0014】

前記第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルに用いるアノードが、前記第一の実施形態の電解セルに用いる前記第一マイエナイト型化合物、又は前記第二の実施形態の電解セルに用いる前記第二マイエナイト型化合物であってもよい。

【0015】

前記第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルが、二酸化炭素を分解用であることが好ましい。

【0016】

前記第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルが、二酸化炭素を分解用である場合、本発明の二酸化炭素( $CO_2$ )電解セルをいうことがある。また、前記第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルが、二酸化炭素を分解用である場合、第一の実施形態及び第二の実施形態の電解セルの前記カソードは、それぞれ、第一の実施形態の二酸化炭素( $CO_2$ )電解セル用電極及び第二の実施形態の二酸化炭素( $CO_2$ )電解セル用電極をいうことがある。

【0017】

第一の実施形態の二酸化炭素電解セル用電極は、金属材料と、第一マイエナイト型化合物と、を含むことを特徴とする。

【0018】

前記第一マイエナイト型化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物である。前記マイエナイト型化合物は、Ca及びSrからなる群から選択される少なくとも1種の元素とAlとを含有し、酸化物換算したCaOとSrOの合計と $Al_2O_3$ のモル比が $12.6 : 6.4 \sim 11.7 : 7.3$ である。また、前記マイエナイト型化合物は、更に

(i) B、Si及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～17モル%；

(ii) Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～5モル%；

(iii) Mg及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～10モル%；

(iv) Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の希土類元素、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属元素、及び

Zn、Cd、In及びSnからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の典型金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を、前記マイエナイト型化合物に対して、酸化物換算した合計で0～8モル%を含有していてもよい。具体的には、前記マイエナイト型化合物に含まれるCa、Sr、Al原子の一部が、前記(i)～(iv)に記載の原子に一部置換されていてもよい。

なお、以後、「二酸化炭素を分解する電解セル用電極」を単に「 $CO_2$ 電解セル用電極」あるいは「電解セル用電極」ともいうことがある。

10

20

30

40

50

本発明の第一の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、そのセルの動作より、前記第一マイエナイト型化合物が電子導電性を獲得することができる。

本発明の第二の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、金属材料と、第二マイエナイト型化合物と、を含み、

前記第二マイエナイト型化合物が、電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含むことを特徴とする二酸化炭素電解セル用電極。

【0019】

前記第二マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物と同様に、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物である。前記第二マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物と同じマイエナイト型化合物でも、異なるマイエナイト型化合物でもよい。

10

【0020】

第二の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、そのセルの動作より、前記第二マイエナイト型化合物が電子導電性を獲得することができる。

【0021】

本発明の二酸化炭素電解セルは、二酸化炭素を分解するカソードと、アノードと固体電解質と、を備える。前記二酸化炭素を分解するカソードが上記第一の実施形態又は第二の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極を用いることを特徴とする。

本発明の二酸化炭素電解セルの一実施形態は、好ましく、前記固体電解質が、第三マイエナイト型化合物を含む。

20

【0022】

前記第三マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物と同様に、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される代表組成を有するマイエナイト化合物である。前記第三マイエナイト型化合物が、前記第一マイエナイト型化合物と同じマイエナイト型化合物でも、異なるマイエナイト型化合物でもよい。前記第三マイエナイト型化合物が、前記第二マイエナイト型化合物と同じマイエナイト型化合物でも、異なるマイエナイト型化合物でもよい。このうち第三マイエナイト型化合物としては、主として酸化物イオンを輸送する能力が高いことから、第一マイエナイト型化合物が好ましく、すなわち $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される代表組成を有するマイエナイト型化合物が好ましい。

【0023】

本発明の第一の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、上記第一マイエナイト型化合物を含むことにより、第一マイエナイト型化合物は二酸化炭素を化学吸着・解離することができる、二酸化炭素電気分解時の活性化エネルギーが低下する。更に、本実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、そのセルの動作より、前記第一マイエナイト型化合物が電子導電性を獲得することができる。そのため、電子伝導性を獲得する第一マイエナイト型化合物を用いることにより、二酸化炭素分子への電子供給がスムーズになり、その結果、二酸化炭素電気分解時の活性化エネルギーが更に低下する。

30

【0024】

本発明の第二の実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、上記第二マイエナイト型化合物を含むことにより、第二マイエナイト型化合物は二酸化炭素を化学吸着・解離することができる、二酸化炭素電気分解時の活性化エネルギーが低下する。更に、本実施形態の $\text{CO}_2$ 電解セル用電極は、電子導電性を有するマイエナイト型化合物を含む第二マイエナイト型化合物を用いることにより、二酸化炭素分子への電子供給がスムーズになり、その結果、二酸化炭素電気分解時の活性化エネルギーが更に低下する。

40

【0025】

従来の技術は電解質として通常、安定化ジルコニア(YSZ)等欠陥移動型の酸化物イオン伝導体を用いた際に、過剰な酸化物イオン電流を流すと不可逆的な黒化現象が起こり、材料の力学的強度が低下することがある。これは電解質により雰囲気と隔離しなければならないため、重大な欠点になる場合がある。本発明の二酸化炭素電解セルの一実施形態において、固体電解質として上記第三マイエナイト型化合物を用いることで、第三マイエ

50

ナイト型化合物に過剰な酸化物イオン電流を流しても結晶骨格が同等のC 1 2 A 7エレクトライドになるため機械的強度の低下が無い。また可逆的にC 1 2 A 7に戻すことができる。一度システムを構築すると固体電解質の交換は容易ではないため、上記二酸化炭素電解セルにおいて、上記第三マイエナイト型化合物を電解セルの固体電解質として用いても有効である。

#### 【0026】

(第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極)

以下、第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極について説明する。

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極は、上記第一マイエナイト型化合物が1 2 CaO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又は1 2 SrO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。1 2 CaO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むこ  
とが好ましい。

10

#### 【0027】

なお、「マイエナイト型化合物」とは、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiOを構成成分とするアルミノケイ酸カルシウム(鉱物名をマイエナイトと言う)の結晶と同型の結晶構造を有する化合物である。

#### 【0028】

本実施形態の第一マイエナイト型化合物の好ましい例は、1 2 CaO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下、「C 1 2 A 7」と記す)の代表組成を有し、C 1 2 A 7結晶は、2分子を含む単位胞にある6 6個の酸化物イオンの内の2個が、結晶骨格で形成されるケージ内の空間に「フリー酸素」として包接されている結晶構造を持つ。例えば、化学式で、[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(以下、「C 1 2 A 7 : O<sup>2-</sup>」と記す)と記述される化合物である。

20

#### 【0029】

また、本実施形態の第一マイエナイト型化合物は、例えば、C 1 2 A 7 : O<sup>2-</sup>のフリー酸化物イオンが種々の陰イオンで置換される化合物(例えば、C 1 2 A 7 : X(X = O<sup>2-</sup>, H<sup>-</sup>, e<sup>-</sup>など))も含む。例えば、O<sup>2-</sup>のフリー酸化物イオンがH<sup>-</sup>で置換することより、得られた化学式で、[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>4</sub>(以下、「C 1 2 A 7 : H<sup>-</sup>」と記す)と記述され化合物が挙げられる。

特に、強い還元雰囲気マイエナイト型化合物を保持すると、フリー酸素を電子で置換することより、得られた化学式で、[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub>(以下、「C 1 2 A 7 : e<sup>-</sup>」と記す)と記述され、良好な電子伝導特性を示す導電性マイエナイト型化合物が挙げられる。

30

#### 【0030】

また、本実施形態の第一マイエナイト型化合物としては、C 1 2 A 7と同型化合物である1 2 SrO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やC 1 2 A 7と1 2 SrO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混晶化合物も用いることができる。また、本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セルの動作より、CO<sub>2</sub>電解セル用電極を構成する第一マイエナイト型化合物は、電子導電性を獲得することができる。CO<sub>2</sub>電解セルの動作より、電子導電性を獲得する第一マイエナイト型化合物の導電性は、後述の硬X線XPSの方法で評価することができる。

#### 【0031】

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極は更に、金属を含む。本発明の「金属」とは、当該金属元素の単体、または他の金属元素および/または半金属元素からなる合金、固溶体、金属間化合物等の金属的性質を示す物質を含む意味である。

本発明の金属としては、例えば、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)などの金属が挙げられる。なかでも、Co, Ni, Cu, Ag, WおよびPtの単体や、これらの合金等は、高温環境においてより高い電気伝導性を示し得る点で好ましい。また、ニッケルや、白金などの900以上の高融点金属がより好ましい。

40

50

例えば、ニッケルや、白金などの900以上の高融点金属が挙げられる。ニッケル又は白金が好ましい。

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極に含まれる金属の含有量は、全電極の体積に対して、20体積%～80体積%であることが好ましく、25体積%～75体積%であることがより好ましい。例えば、金属(M)と第一マイエナイト型化合物(C)との体積比(M/C)が3:1～1:3であることが好ましく、2:1～2:3であることがより好ましい。

#### 【0032】

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の厚さは、特に制限がないが、10μm～1mmであることが好ましく、100μm～0.5mmであることがより好ましい。

また本実施形態の電極の形状は、本発明の効果を奏する限りにおいて特に制限はなく、例えば柱状、平板状等の既知の各種形状を採用することができ、また多孔体状を採用することもできる。その際の多孔質体の細孔径は0.01～0.5μm程度が好ましい。

#### 【0033】

<<CO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法>>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法は、本発明の電解セルの構成を満たすものが得られれば特に限定はされないが、上記第一マイエナイト型化合物と、金属とを混合する混合工程と、この混合物を焼成する焼成工程とを含む。あるいは、本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法は、上記第一マイエナイト型化合物と金属酸化物とを混合する工程と、この混合物を還元・焼成する還元焼成工程とを含む。

#### 【0034】

前記混合工程において、上記第一マイエナイト型化合物と、金属若しくは金属酸化物とを従来に知られた混合方法を用いることができる。例えば、ポリエチレングリコールなどのその分散液を用いて、上記第一マイエナイト型化合物の粉末と、金属若しくは金属酸化物の粉末とを攪拌しながら混合し、例えばペースト状にすることができる。

また、前記焼成工程又は還元焼成工程の前に、上記得られたペースト状の混合物を所定の形状に塗布し、乾燥し、又は、仮焼成する工程を含んでもよい。

#### 【0035】

前記焼成工程において、上記混合方法で得られた混合物を、例えば、以下の条件を用いて焼成を行うことができる。

焼成温度：通常900以上、好ましくは1000以上、通常1500以下、好ましくは1300以下

雰囲気：N<sub>2</sub>又は大気

焼成時間：通常1時間以上、20時間以下、好ましくは1時間以上10時間以下

#### 【0036】

前記還元・焼成工程において、上記混合方法で得られた混合物を、例えば、以下の条件を用いて還元・焼成を行うことができる。また、還元処理は、この電極を電解セルに取り付ける前で行っても、取り付けた後で行ってもできる。電解装置のガス制御部を利用することができる観点から、取り付けた後で行うことが好ましい。

焼成温度：通常900以上、好ましくは1000以上、通常1500以下、好ましくは1300以下

雰囲気：N<sub>2</sub>又は大気

焼成時間：1時間以上20時間以下、好ましくは1時間以上10時間以下

還元温度：通常700以上、好ましくは800以上、通常1200以下好ましくは1100以下

還元雰囲気：H<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>

還元時間：1時間以上20時間以下、好ましくは1時間以上10時間以下

#### 【0037】

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極は、例えば、所定の厚さで製造し、その上に後述の固体電解質をその上に塗布して焼成することができる。あるいは、後述の固体電解質の上

に、第一マイエナイト型化合物と、金属若しくは金属酸化物との混合物を塗布してから、焼成することもできる。あるいは、電極、固体電解質をそれぞれ単独に所定の形状に仮焼成し、結合してから本焼成をすることもできる。

【0038】

(第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極)

以下、第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極について説明する。

【0039】

<CO<sub>2</sub>電解セル用電極>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極は、上記第二マイエナイト型化合物が12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又は12SrO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むこ

10

とが好ましい。  
本実施形態に係る第二マイエナイト型化合物の好ましい例は、構造上、本実施形態の第一マイエナイト型化合物と同様である。

ただし、本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極において、前記第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含むことは、第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極とは異なる。

【0040】

本実施形態の第二マイエナイト型化合物は、C12A7:e<sup>-</sup>などのような導電性マイエナイト型化合物を含むことが好ましい。

【0041】

本実施形態の第一マイエナイト型化合物の導電性は、後述の硬X線XPSの方法で評価することができる。

20

【0042】

<<CO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法>>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法は、第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法の混合工程と焼成工程若しくは還元・焼成工程を含む。更に、CO<sub>2</sub>電解セル用電極に含まれている第二マイエナイト型化合物において、電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を形成する工程を含む。以下、その工程のみを説明する。

【0043】

第二マイエナイト型化合物において、電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を形成することができれば、方法は特に制限がない。例えば、第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極の製造方法と同様な方法で所定形状の本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極を形成した後、後述の電解セル10(例えば、図1)と電解装置100(図2)の製造方法により、電源部を含む電解装置に取り付ける。二酸化炭素ガスをこのCO<sub>2</sub>電解セル用電極に導入しながら、電圧を印加し、電解セルを動作する。その結果、第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含むことができる。電解セルを動作する電圧、処理時間、処理温度は、特に制限がなく、例えば、電解セルの電圧—電流特性を評価する条件と同じ条件を用いることができる。

30

【0044】

第二マイエナイト型化合物が電子導電性を獲得するその他の方法は、例えば、電解セルに取り付ける前に、CO<sub>2</sub>電解セル用電極のみに電圧を印加し、第二マイエナイト型化合物が電子導電性を備えるマイエナイト型化合物を含むことができる。

40

【0045】

その他、第二マイエナイト型化合物において電子導電性を有するマイエナイト型化合物を形成する方法としては、例えば、マイエナイト型化合物を強い還元雰囲気中に保持し、少なくとも一部が、フリー酸素を電子で置換することより、式[C<sub>a24</sub>A<sub>l28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub>(以下、「C12A7:e<sup>-</sup>」と記す)で表す導電性マイエナイト型化合物に変化する方法が挙げられる。

【0046】

(CO<sub>2</sub>電解セル)

50

図1に示すように、本発明の一実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル10は、CO<sub>2</sub>分解側電極1(カソード、CO<sub>2</sub>電解セル用電極)、O<sub>2</sub>放出側電極(アノード)3と、固体電解質5と、を備える。本発明の一実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル10は、更にCO<sub>2</sub>導入口2と、O<sub>2</sub>放出口4と、CO<sub>2</sub>分解側電極の電源接続部6と、セラミックス管7と、O<sub>2</sub>放出側電極の電源接続部8と、ガラスシール9とを備えることが好ましい。また図示はしないが、本発明の一実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル10は、電解セル10全体を加熱するための機構を有していてもよい。

【0047】

<カソード>

二酸化炭素分解するカソードとしては、上記第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極又は上記第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極を用いることができる。

10

【0048】

<アノード>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セルに用いるアノードは、特に制限がなく、上記CO<sub>2</sub>電解セル用電極と異なる物も同じものも用いることができる。CO<sub>2</sub>電解セル用電極と異なるものとしては、例えば、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(以後、LaSrMnOと表記する)が挙げられる。

【0049】

<固体電解質>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セルに用いる固体電解質は、特に限定はされないが、酸化物イオンを流すことができるものであればよく、通常、希土類ドーパ酸化セリウム、YSZ、及び前記第三マイエナイト型化合物等が挙げられる。そのうち機械的強度、焼結及び成型加工の容易さの点でYSZ、前記マイエナイト型化合物が好ましく、組成及び結晶構造が同等又は類似し電極材と同様の酸化物イオン伝導機構を持つ点で上記第三マイエナイト型化合物であることがより好ましい。

20

第三マイエナイト型化合物は、上記本実施形態様のCO<sub>2</sub>電解セル用電極を構成する前記第一マイエナイト型化合物又は前記第二マイエナイト型化合物と同じでも、異なっても良い。

【0050】

<<固体電解質の製造方法>>

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セルに用いる固体電解質の製造方法は、原料の第三マイエナイト型化合物を焼成する工程を含む。

30

前記焼成工程において、例えば、第三マイエナイト型化合物の粉末をホットプレス焼結することができる。例えば、以下の条件を用いて焼成を行うことができる。

焼成温度：通常1000 以上、好ましくは1100 以上 通常1600 以下、好ましくは1500 以下

雰囲気：N<sub>2</sub>

焼成時間：0.5時間以上10時間以下、好ましくは0.5時間以上8時間以下

【0051】

(電解セルの製造方法)

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極をカソードとして、固体電解質とアノードとを組み合わせ、図1に示すCO<sub>2</sub>電解セルを製造することができる。シール材はパイレックス(登録商標)ガラスを用いた。

40

【0052】

本実施形態のCO<sub>2</sub>電解セルは、例えば、以下の組み合わせが挙げられる。

(I)CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Pt/C12A7(第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル)

固体電解質：C12A7

アノード：Pt/C12A7、Pt/YSZ、或いはLaSrMnO

50

## 【0053】

(II) CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Pt / C12A7（第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル）

固体電解質：YSZ

アノード：Pt / C12A7、Pt / YSZ 或いは LaSrMnO

## 【0054】

(III) CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Pt / YSZ（第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル）

固体電解質：C12A7

アノード：Pt / C12A7、Pt / YSZ、或いは LaSrMnO

## 【0055】

(IV) CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Ni / C12A7（第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル）

固体電解質：C12A7

アノード：Ni / C12A7、Ni / YSZ、或いは LaSrMnO

## 【0056】

(V) CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Ni / C12A7（第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル）

固体電解質：YSZ

アノード：Ni / C12A7、Ni / YSZ 或いは LaSrMnO

## 【0057】

(VI) CO<sub>2</sub>電解セル

カソード：Ni / YSZ（第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極若しくは第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル）

固体電解質：C12A7

アノード：Ni / C12A7、Pt / YSZ、或いは LaSrMnO

## 【0058】

(電解装置)

図2に示すように、本発明の電解装置100の一実施形態は、CO<sub>2</sub>電解セル10と、CO<sub>2</sub>ガス供給部20と、ガス分析部25と、O<sub>2</sub>ガス放出部40と、CO<sub>2</sub>還元ガス放出部45と、電源部50と、電気測定部55と、を備える。CO<sub>2</sub>電解セル10は、上記の第一の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極を備えるCO<sub>2</sub>電解セル又は第二の実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル用電極を含むCO<sub>2</sub>電解セルを有する。

## 【0059】

(二酸化炭素の分解)

本発明の電解セルおよび電解装置を用いた二酸化炭素の分解(CO<sub>2</sub>電解)方法は、本発明の電解セルに、CO<sub>2</sub>を導入し、前記のカソードおよびアノード間に電圧を印加することにより行うことができる。

図1に示す態様を基に具体的に説明すると、本発明の一実施形態のCO<sub>2</sub>電解セル10に、CO<sub>2</sub>導入口2よりCO<sub>2</sub>を導入する。このとき導入されるCO<sub>2</sub>は電解を阻害しない範囲においてCO<sub>2</sub>以外の成分を含んでいてもよい。具体的には空気、窒素、酸素、水蒸気を含んでいてもよく、各種キャリアガスで希釈していてもよい。CO<sub>2</sub>を導入した電解セルは、図示はしないが、電解セル10全体を加熱するための機構により、通常、電解セルを加熱する。電解時の温度は特に限定はされず、適宜調整することが可能だが、通常、400 以上、1000 以下であり、好ましくは900 以下である。前記範囲内であることで、十分なCO<sub>2</sub>の電解が起こり、また必要とする電圧も小さくすることができ

10

20

30

40

50

エネルギー面で有利である。

電解セルを加熱下、電解セルに電圧を印加することにより、 $\text{CO}_2$ を分解することができる。このとき印加する電圧は、特に限定はされず、適宜調整することが可能だが、通常0.5V以上、好ましくは0.9V以上であり、電圧が大きいほど $\text{CO}_2$ 分解には有利であるが、通常2.0V以下、好ましくは1.5V以下、より好ましくは1.3V以下である。

カソードに含まれる第二マイエナイト型化合物中の電子導電性マイエナイト型化合物に $\text{CO}_2$ に吸着され、 $\text{CO}$ と酸化物イオンに解離する。そして、電解セルに電圧を印加することで、酸化物イオンは、電解セルの固体電解質5を通じてアノード側に速やかに移動し、アノードで酸素に変換され、 $\text{O}_2$ 放出口4から電解セル外に放出される。カソード側に吸着した $\text{CO}$ はカソードから脱離後、図示はしないが $\text{CO}$ 放出口から放出される。この際に、カソードに含まれていた電子導電性を有する第二マイエナイト型化合物は、 $\text{CO}_2$ を解離吸着した際に酸化され、電子導電性を有さないマイエナイト型化合物に変換されるが、電圧を引き続き印可することにより電子導電性を有するマイエナイト型化合物が再生され、引き続き $\text{CO}_2$ の電解に供することができる。

#### 【実施例】

##### 【0060】

以下本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 【0061】

<  $\text{CO}_2$ 電解セル用電極の製造 >

<< Pt / C12A7電極 >>

12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) 粉末 (高純度化学社製) と、金属として白金粉末 (田中貴金属社製) とポリエチレングリコール600 (和光純薬工業社製) を混合し、ペースト状の混合物を得た。

前記混合物は、C12A7粉末と白金粉末との混合比が、体積比で1:1であり、これらの混合粉末50mgに対し、ポリエチレングリコール10μLの比率で混合した。次に前記混合物を、半径が3.0mm、厚みは約30~50μmの円柱状になるように使用する電解質材料に塗布し、以下の条件で電解質材料に焼き付けた。上記手順により電解質材料表面に「Pt / C12A7電極」(以下、電極Aという)を形成した。

電極焼き付け温度: 1150

電極焼き時間: 5時間

##### 【0062】

<< Ni / C12A7電極 >>

前記電極Aの製造において、白金粉末を酸化ニッケル(II) (関東化学社製) に変えた以外は、同様の方法により、用いる電解質材料に混合粉末を焼き付けた。電解装置に取り付けた後、窒素対水素の流量を順に90sccm対10sccm、50sccm:50sccm、0sccm:100sccmとした混合ガスに900でそれぞれ1時間暴露し酸化ニッケルを金属ニッケルに還元した。これにより電解質材料表面に「Ni / C12A7電極」(以下、電極Bという)を形成した。

##### 【0063】

< 固体電解質の製造 >

<< C12A7電解質の製造 >>

C12A7電解質は、C12A7粉末を、下記の条件でホットプレス焼結することにより得た。C12A7電解質の形状は、半径が10mmであり、厚みが0.5mmである円柱である。

C12A7電解質の焼結温度: 1300

C12A7電解質の焼結温度: 1時間

##### 【0064】

<< YSZ電解質の製造 >>

Y S Z 電解質は、市販の Y S Z 焼結体（東ソー社製）を用いた。Y S Z 電解質の形状は、半径が 10 mm であり、厚みが 0.5 mm である円柱である。

#### 【0065】

<< L a S r M n O 電極 >>

L a S r M n O 粉末（シグマアルドリッチ社製）とポリエチレングリコール 600 を混合し、ペースト状の混合物にした。前記混合物は、L a S r M n O 粉末 50 mg に対し、ポリエチレングリコール 10  $\mu$ L の比率で混合した。

以下、前記カソード A と同様に、用いる電解質材料に塗布した後、同様に電解質材料に焼き付け、電解質材料表面に「L a S r M n O 電極」（以下、電極 C という）を形成した。

#### 【0066】

< C O<sub>2</sub> 電解セル >

得られた C O<sub>2</sub> 電解セル用電極をカソードとして、上記得られた C 1 2 A 7 電解質とアノードとを組み合わせ、図 1 に示す C O<sub>2</sub> 電解セルを製造した。

#### 【0067】

（実施例 1）

前記 C 1 2 A 7 電解質表面に、前記電極 A をカソード及びアノードとして形成し、図 1 に示す電解セルを製造した。

#### 【0068】

（実施例 2）

実施例 1 に記載の電解セルにおいて、電解質を前記 Y S Z 電解質に変えた以外は同じ組合せで、図 1 に示す電解セルを製造した。

各部の詳細は表 1 に示す。シール材はパイレックス（登録商標）ガラスを用いた。

#### 【0069】

< C O<sub>2</sub> 電解セルの評価 >

C O<sub>2</sub> ガス導入及び O<sub>2</sub> ガスの放出の制御と測定は、B E L - S O F C（M i c r o t r a c B E L 社）をベースに、ガス分析部 25 を増設し、ガス分析を可能にした電解装置 100 を使用した。その電解装置 100 の構成を示す模式図を図 2 に示す。

ガス分析部 25 としてガス分析装置：M - 401QA - M（キヤノンアネルバ社）を用いた。C O<sub>2</sub> の分解により生成した C O の絶対量は、C O を 10% 含んだアルゴンを標準ガスとして装置に流し、検量線を作成することにより求めた。

電源部 50 及び電気測定部 55 として H Z - 5000（北斗電工社）を用いた。

#### 【0070】

（電解セルの評価方法）

< 電解セルの電圧—電流特性の評価 >

本実施例の電解セル 10（図 1）を、図 2 に示す電解装置 100 でその電圧—電流特性を評価する。

電源：H Z - 5000（北斗電工社）

カソード及びアノードとして P t / C 1 2 A 7 を用い、電解質として C 1 2 A 7（実施例 1）及び Y S Z（実施例 2）を用いた電解セルを 900 に保持し、アルゴン 8 s c c m、二酸化炭素ガス 2 s c c m の混合ガスを供給しながら、H Z - 5000 を定電流モードで、1  $\mu$ A - 100 mA の範囲で変化させそれぞれの電流値で 3 分間保持した後、それぞれの電流値に対して電圧値を測定した。電圧—電流特性は図 3 のような結果が得られた。一方で生成した C O の量は流れた電流と一対一で対応し、変換効率ほぼ 100% であった。

#### 【0071】

< 温度依存性の評価 >

上記電解セルの電圧—電流特性の評価を 400 ~ 900 の範囲で 100 おきに行った。それぞれの温度における C O<sub>2</sub> の理論電解電圧と測定により得られた電圧の差を過電圧 とし、電流値の対数とのプロット（T a f e l プロット）の切片から交換電流（I

10

20

30

40

50

。 ) を測定した。各温度における  $I_0$  の結果を図 4 に示す。このプロットの傾きから、反応に必要な活性化エネルギーを見積もり、図 5 のように、それぞれの電解質について活性化エネルギーが得られた。C12A7:  $128 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、YSZ:  $224 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

#### 【0072】

< 電子導電性の評価 >

上記電圧—電流特性を評価した後、その実験後の  $\text{CO}_2$  電解セル用  $\text{CO}_2$  分解電極を硬 X 線 XPS (アナライザー: シエンタオミクロン社 R4000、光源: 放射光 (6 keV、Spring-8・BL15XU)) で測定し、その結果を図 5 に示す。比較のために、C12A7 単結晶及び C12A7:  $e^-$  単結晶の結果も示す。図 5 中の「C12A7」は、高純度化学社製の C12A7 原料粉末から、例えば、非特許文献 1 (Crystal Growth & Design vol. 8 No. 4, 1271-1275 (2008)) などに記載の公知の方法で作成した C12A7 単結晶試料の測定結果である。図 5 中の「C12A7:  $e^-$ 」は、高純度化学社製の C12A7 原料粉末から、例えば、非特許文献 2 (Nano Letters vol. 7 No. 5, 1138-1143 (2007)) などに記載の公知の方法で作成した C12A7:  $e^-$  単結晶試料の測定結果である。導電体化している C12A7 はフェルミ準位が異なることから C12A7 の構成元素の結合エネルギーを測定することで導電体化の有無が確認できる。その結果、電極に含まれる C12A7 の内一部が C12A7:  $e^-$  へと変化していることが示唆された。その結果を○とし、表 1 に示す。

#### 【0073】

< 電圧 1.2 V 時の電流 >

上記電解セルの電圧—電流特性の評価と同様な方法で、試料温度 900、電圧が 1.2 V 時の電流値を表 1 に示す。

#### 【0074】

< 相対  $\text{CO}_2$  分解量 >

得られた電流値を  $\text{CO}_2$  の相対分解量として 1.0 とし、後述の実施例 2—6、比較例 1 の電流値を実施例 1 の電流値で割った値をそれぞれの相対分解量とした。この結果を表 1 に示す。

#### 【0075】

(実施例 3)

実施例 1 に記載の電解セルに対し、カソードを前記電極 B、アノードを前記電極 C に変えた以外は同様の方法により電解セルを製造した。実施例 1 と同様な方法で電解セルの性能を評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

実施例 3 の電解セルの電解質を、YSZ 電解質に変えた以外は、実施例 3 と同様に電解セルを製造し、その性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0076】

<< Pt / YSZ 電極 >>

前記電極 A において、C12A7 粉末を、YSZ 粉末 (シグマアルドリッチ社製) に変えた以外は、前記電極 A の形成方法と同様の方法により、Pt / YSZ 電極 (以下、電極 D という) を、用いる電解質材料上に形成した。

#### 【0077】

<< Ni / YSZ 電極 >>

前記電極 B において、C12A7 粉末を、YSZ 粉末に変えた以外は、前記電極 B の形成方法と同様の方法により、Ni / YSZ 電極 (以下、電極 E という) を、用いる電解質材料上に形成した。

#### 【0078】

(比較例 1)

実施例 1 において、前記電極 D をカソード及びアノードに用いた以外は同様の方法で電

10

20

30

40

50

解セルを得た。この電解セルを実施例 1 と同様の条件で評価した。

【 0 0 7 9 】

( 比較例 2 )

実施例 1 において、前記電極 E をカソード、前記電極 C をアノードに用いた以外は同様の方法で電解セルを得た。この電解セルを実施例 2 と同様の条件で評価した。

カソードの金属材料を Pt で作製したセルは 1 0 m A、Ni で作製したセルは 3 m A 時の電圧値を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

( 実施例 5 )

YSZ 電解質に対し、アノードと前記電極 C と、前記電極 A で用いた混合物中の C 1 2 A 7 粉末と白金粉末との混合比を、質量比で 2 : 1 に変更した混合物を用いて、前記電極 A 同様の方法でカソードを形成し、電解セルを製造した。

実施例 1 と同様な方法で、1 . 2 V 時の電流値及び相対 CO<sub>2</sub> 分解量を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

( 実施例 6 )

実施例 5 の電解セルに対し、カソード形成時に前記電極 A で用いた混合物中の C 1 2 A 7 粉末と白金粉末との混合比を、質量比で 2 : 3 に変更した混合物を用いた以外は同様の方法で電解セルを製造した。実施例 1 と同様の方法で電解セルを評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

( 実施例と比較例の比較及び評価 )

実施例 1 と実施 2 を比較すると、カソードに C 1 2 A 7 を混合すると同一の電圧における電流値 ( CO<sub>2</sub> 分解量 ) が増加することが確認できる。また、実施例 1 - 4 と比較例 1 から Pt 以外の金属でもセルが動作すること、及びカソードに混合するセラミックスと電解質の化学種が同一であると、同量の電流を得るために必要な電圧が下がることが確認できる。Ni を用いた際、電解質に YSZ を用いたセルよりも C 1 2 A 7 を用いたセルの性能低下が顕著な原因は酸化ニッケル ( II ) の還元に必要な高温水素処理が原因と考えられる。C 1 2 A 7 は高温で水素に暴露されると内部の酸化物イオンと水素が置換することで酸化物イオン伝導度が著しく低下してしまう。

【 0 0 8 3 】

実施例 5 と 6 の比較から電極に混合するセラミックス材料と金属材料の比率が同量の電流を得るのに必要な電圧を低下させるのに重要な要素であることが確認できる。電極に混合する金属材料は集電体の役目を担っており、この量がセラミックス材料と比較して少なくなってしまうとセルとの電氣的接触性が低下してしまうものと考えられる。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

【表1】

表1	カソード(CO <sub>2</sub> 分解側)				アノード (酸素放出側)	固体 電解質	分解反応 条件		電解セルの評価	
	セラミック 材料 C	金属材料 M	M/C	電子 導電性			温度 (°C)	電圧 (V)	電流 (mA)	CO <sub>2</sub> 分解量 の相対値
実施例1	C12A7	Pt	1:1	○	Pt+C12A7	C12A7	900	1.2	10	1.0
実施例2	C12A7	Pt	1:1	○	Pt+C12A7	YSZ	900	1.2	1.5	0.15
実施例3	C12A7	Ni	1:1	—	LaSrMnO	C12A7	900	1.2	3.0	0.3
実施例4	C12A7	Ni	1:1	—	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	0.6	0.06
比較例1	YSZ	Pt	1:1	—	Pt+YSZ	YSZ	900	3.7	10	1.0
比較例2	YSZ	Ni	1:1	—	LaSrMnO	YSZ	900	2.0	3	0.3
実施例5	C12A7	Pt	2:1	○	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	13	1.3
実施例6	C12A7	Pt	2:3	○	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	2.6	0.26

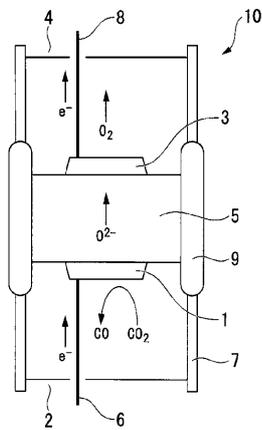
## 【符号の説明】

【0085】

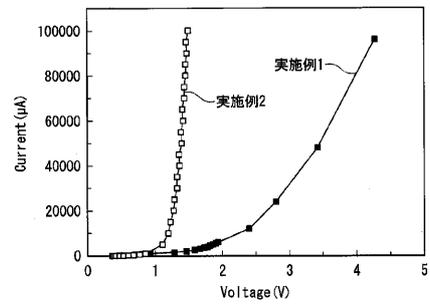
- 1 CO<sub>2</sub>分解側電極（カソード、CO<sub>2</sub>電解セル用電極）
- 2 CO<sub>2</sub>導入口
- 3 O<sub>2</sub>放出側電極（アノード）
- 4 O<sub>2</sub>放出口
- 5 固体電解質
- 6 CO<sub>2</sub>分解側電極の電源接続部
- 7 セラミック管
- 8 O<sub>2</sub>放出側電極の電源接続部

- 9 ガラスシール
- 10 CO<sub>2</sub> 電解セル
- 20 CO<sub>2</sub> ガス供給部
- 25 ガス分析部
- 40 O<sub>2</sub> ガス放出部
- 45 CO<sub>2</sub> 還元ガス放出部
- 50 電源部
- 55 電気化学測定部
- 100 電解装置

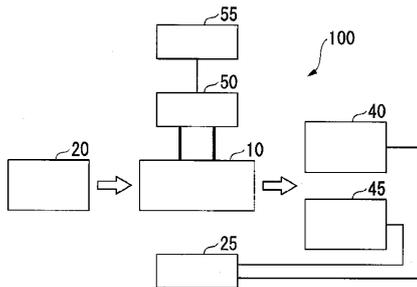
【図1】



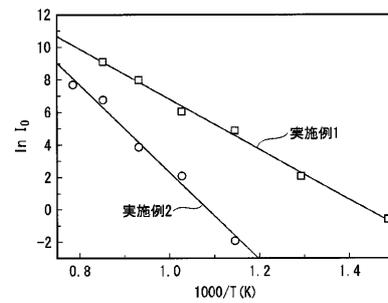
【図3】



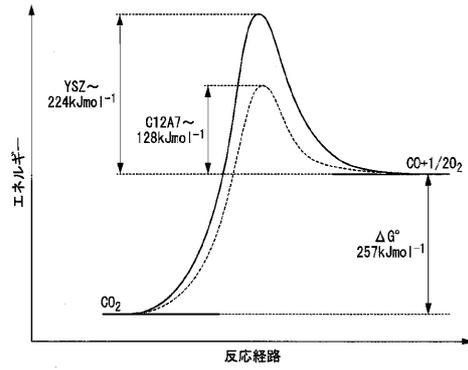
【図2】



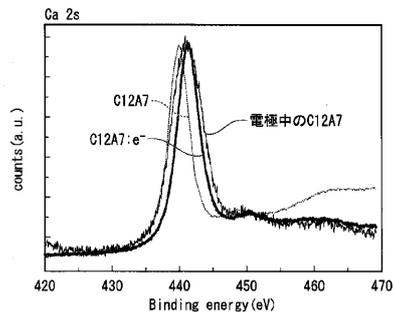
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 横山 壽治  
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 戸田 喜丈  
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 石山 新太郎  
青森県弘前市文京町 1 番地 国立大学法人弘前大学内
- (72)発明者 田口 正美  
秋田県秋田市手形学園町 1 番 1 号 国立大学法人秋田大学内
- (72)発明者 高橋 弘樹  
秋田県秋田市手形学園町 1 番 1 号 国立大学法人秋田大学内

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 9 8 5 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 7 9 9 1 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 2 2 2 8 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 6 1 0 8 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 1 8 3 4 7 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 2 5 6 3 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 8  
B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 9 6  
B 0 1 J 1 9 / 0 0 - 1 9 / 1 2  
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1  
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 3 / 0 4  
C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )