

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6174703号
(P6174703)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int. Cl.		F I			
C 2 5 B	1/04	(2006.01)	C 2 5 B	1/04	
C O 1 B	3/04	(2006.01)	C O 1 B	3/04	R
C 2 5 B	15/00	(2006.01)	C 2 5 B	15/00	3 O 2 Z
C O 1 B	13/02	(2006.01)	C O 1 B	13/02	B

請求項の数 19 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531404 (P2015-531404)	(73) 特許権者	515061547
(86) (22) 出願日	平成25年9月18日 (2013.9.18)		ユニーク・グローバル・ポッシビリティーズ・(オーストラリア)・ピーティーワイ・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-533941 (P2015-533941A)		オーストラリア・2576・ニュー・サウス・ウェールズ・ポーラル・ピーオー・ボックス・2339
(43) 公表日	平成27年11月26日 (2015.11.26)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/AU2013/001062		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02014/043750	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		弁理士 実広 信哉
審査請求日	平成28年5月16日 (2016.5.16)	(74) 代理人	100133400
(31) 優先権主張番号	2012904094		弁理士 阿部 達彦
(32) 優先日	平成24年9月19日 (2012.9.19)		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		
(31) 優先権主張番号	13/926, 408		
(32) 優先日	平成25年6月25日 (2013.6.25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 水性液体を二酸化炭素を含有するガスに曝す段階であって、前記二酸化炭素が前記ガス中で少なくとも0.01気圧の分圧を有する段階、および

(b) 水素を生成するために水性液体に電流を流す段階、

を含み、

水性液体が、それと混合される有機溶媒を含まない、水素製造方法。

【請求項 2】

段階(a)が、二酸化炭素を含有するガスを水性液体に通す段階、または水性液体表面を二酸化炭素を含むガスに曝す段階、またはその両方を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

段階(a)の後にガスが大気に放出され、その結果前記方法が大気中への二酸化炭素の放出を低減する方法である、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

段階(a)におけるガスが、産業処理の排出ガスである、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

ガスが体積基準で少なくとも95%の二酸化炭素を含む、請求項1から4の何れか1項に記載の方法。

【請求項 6】

水性液体が、二酸化炭素に由来しない電解質を含む、請求項1から5の何れか1項に記

10

20

載の方法。

【請求項 7】

電流が、0.1 から 50 V の電圧の下で適用される、請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

電圧が 1.3 V 未満である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

段階 (b) が 0.4 から 4 V の電圧で実施され、アノードで酸素を生成する、請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

オキシ燃料燃焼に酸素を用いる段階をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 11】

電流が 20 アンペア未満である、請求項 1 から 10 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

段階 (b) が、カソードとアノードとの間に電圧を印加する段階を含み、カソードは少なくとも部分的に水性液体に沈められ、アノードは水性液体と電氣的に相互に作用する、請求項 1 から 11 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記方法において生成された水素が、ガス透過膜を通すことによって少なくとも部分的に精製される、請求項 1 から 12 の何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 14】

(c) メタンおよび水を生成するために、水素を二酸化炭素と反応させる段階、をさらに含む、請求項 1 から 13 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

二酸化炭素が化石燃料の燃焼から生じる、請求項 1 から 14 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

プロトン交換膜またはポリマー電解質膜 (PEM) を含む電解槽において実施される、請求項 1 から 15 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

(a) 水性液体を二酸化炭素を含有するガスに曝す段階であって、前記二酸化炭素が前記ガス中で少なくとも 0.01 気圧の分圧を有する段階、

(b) 水素を生成するために、水性液体に電流を流す段階、および

(c) メタンおよび水を生成するために、水素を二酸化炭素と反応させる段階、を含み、

水性液体が、それと混合される有機溶媒を含まない、メタンおよび水の製造方法。

30

【請求項 18】

電気分解よりも前、および/または電気分解の間、水性液体を二酸化炭素を含有するガスに曝す段階を含み、前記二酸化炭素が、前記ガス中で少なくとも 0.01 気圧の分圧を有し、前記水性液体が、それと混合される有機溶媒を含まない、水溶液の電気分解において水素生成の速度を増大する方法。

40

【請求項 19】

二酸化炭素が産業廃棄ガスである、またはそれに由来する、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素の生成における改良に関する。

【背景技術】

【0002】

50

米国および欧州並びに他の先進国および新興国は、石油系燃料に対する過度の依存の結果として、大気汚染、公衆衛生、経済発展、エネルギー安全保障および国家安全保障の分野における課題に直面している。2012年1月、カリフォルニア州排出量取引制度が発効した。これは、石油系燃料および他の化石燃料の使用に基づく二酸化炭素の排出を低減することを目的としている。2012年6月、米国控訴裁判所は、2025年までに新たな車公害および石油系燃料の使用を半減することを目的とする、米政権の一連の無公害車および燃費の基準を支持した。

【0003】

上述の問題の解決方法は、水素を使用する、無公害であり、より安全で、継続が可能である、交通およびエネルギー経済を発展することである。実は、これは世界中で理解されている。水素は無公害の最終燃焼生成物として、水と並ぶ高エネルギー源である。

10

【0004】

現在、商業的な水素製造は、主にメタン（天然ガス）の水蒸気改質を利用している。世界の水素生産の3/4以上がメタン水蒸気改質を用いている。この方法では、高温（約1,000）の蒸気およびメタンが反応して、合成ガス（synthesis gas、syngas）（一酸化炭素および水素の混合物）を生産する。製造される一酸化炭素は、その後の水性ガスシフト反応によって、さらなる水素の生成を伴って二酸化炭素に変換することができる。

【0005】

商業的な水素の生産は、石炭ガス化を介しても行われる。この方法では、高温および高圧の蒸気および酸素は石炭と反応し、合成ガスを生成する。石炭ガス化は、欧州および米国の双方において最も古い水素製造方法である。

20

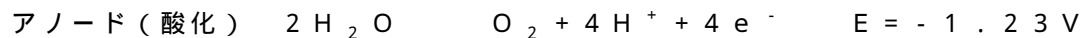
【0006】

商用の少量の高純度の水素は、水の電気分解により製造される。この方法では、水に沈めた2つの電極の間を通る電流を用いて水が水素と酸素に分解される。水素はカソードで集められ、酸素はアノードで集められる。

【0007】

標準温度および標準圧力での電気分解による水の水素および酸素への分解は、熱力学的に好ましくない。電気または熱の形態のエネルギーが供給されなくてはならない。アノードで起こる反応は、以下のように表される。

30



カソードで起こる反応は、以下のように表される。



【0008】

純粋な水は電気を殆ど伝導しない。もしも適切な濃度で適切な電解質が水に加えられれば、水の導電性は著しく増加する。電解質を選択する際には、電解質と水との間で、カソードで電子を得ること（カチオンの還元）、およびアノードで電子を失うこと（アニオンの酸化）の競争が起こらないように、注意が払われなくてはならない。

【0009】

水素製造の、あまり一般的ではない他の方法として、バイオマスガス化、カーボンブラック水素法（carbon black and hydrogen process）、光電気分解、水の熱分解、および光生物的水素製造などがある。

40

【0010】

メタンからの水素の製造は、大量の二酸化炭素を発生し、幾つかの他の汚染物質および毒性を有する副生成物を生成する。一酸化炭素など、幾つかの不純物は、人間にとっては有毒であり、水素を必要とする様々なシステム、特にプロトン交換膜を含む水素燃料電池に対して弊害をもたらす可能性がある。これらの不純物は、自動車および公共交通機関における水素燃料電池の使用を遅らせている。

【0011】

水の電気分解による水素製造は、最も汚染が少ない水素製品をもたらす。幾つかの汚染

50

物質は、処理を容易にするために、または処理速度を上げるために電解質が水に添加された場合に、または水中に他の物質が存在する場合に生じ得る。汚染物質は、アニオンが酸化するアノードで特に生じ得る（アノード泥など）。幾つかの汚染物質はプロトンおよび電子および水中に存在する物質の反応からカソードで生じ得る（例えば、炭素化合物）。電極の損傷または溶解のどちらかが起こる場合があり、電極の交換にはかなりの費用がかかる。しかしながら、原則的には、水の電気分解による水素の製造は、他の水素製造法と比較して、二酸化炭素、汚染物質、および毒性を有する副生成物の全体的な生成を著しく最小化するだろう。

【 0 0 1 2 】

水素は内燃機関において直接的に燃料として使用することができる。幾つかの自動車会社は、水素またはガソリンのどちらかを燃焼することができる自動車を製造する。その相対的な純度により、水の電気分解で製造された水素は、水素燃料電池においても使用することができる。水素燃料電池においては、水素燃焼と同様に、水が最終生成物である。水素燃料電池または水素燃焼のどちらかを使用して作動する都市部の車両は、ガソリンまたはメタンまたは他の化石燃料を燃焼する車両と比較して、無視できる程度の汚染物質を作り出す。車両の燃料電池または内燃機関のどちらかにおける、電気分解で製造された水素の大規模な使用は、都市部の空気汚染を非常に著しく減少させる。

10

【 0 0 1 3 】

さらに、オイルおよび石油燃料を輸入する国々は、一般的なエネルギー源として水素を使用することができ、オイルおよび石油燃料の輸入に対する経済的な依存度を下げることができる。他の様々な利点のうち、水素経済はエネルギー安全保障を、したがって国家安全保障を有する経済である。水素は入手可能な最もクリーンなエネルギーであるだけでなく、全ての燃料で、重量基準で最も高いエネルギー含量を持つ。水素のエネルギー含量は、ガソリン、天然ガス、およびプロパンと比較して重量基準で約3倍高い。

20

【 0 0 1 4 】

水素は、アンモニアおよび様々な他の化合物の製造における基本的な成分である。アンモニアの最も重要な用途は農業用肥料である。その重要性は、幅広い窒素含有化合物へのその変換にも起因する。汚染されていない水素およびアンモニア源は、汚染物質を出さない化学産業および食品産業に不可欠である。

30

【 0 0 1 5 】

現在、水の電気分解から水素を製造するには、メタンから水素を製造するのと比較して何倍ものコストがかかる。実際の電気分解が理論的に可能な効率に達していないので、高いコストが生じる。過電圧は、電極表面における相互作用を克服するために必要とされる。電極において競合する副反応は、様々な生成物および汚染物質をもたらす、理想的なファラデー効率を下回る。さらに、適切な電極、特にアノードを見つけることが難しいために、多くのエネルギーが熱として失われる。電気分解からの水素製造のコストは、電気のコストの線形関数である。

【 0 0 1 6 】

サバティエ反応において、二酸化炭素は水素の存在下でメタンに変換される。サバティエ反応が経済的に実行可能であるためには、比較的低いコストで大量の水素が製造されなくてはならない。反応は、化石燃料の燃焼からの排出二酸化炭素をメタンへと変換する手段として広範囲に研究されている。製造されたメタンは、その後さらに燃焼することができる。NASAは宇宙ステーションで宇宙飛行士が使用する水を製造するために、および火星で燃料としてのメタンを製造するために大気中の二酸化炭素を使用する手段として、サバティエ反応を用いようとしている。発電および他の産業からのサバティエ反応を介する二酸化炭素の回収は、二酸化炭素を集めかつ利用する主な手段として認識される。この反応において、二酸化炭素と水素とは気相で反応し、これにより費用がかかる二酸化炭素の捕集、移送および地中貯留を回避する。サバティエ反応は、以下のように表される。

40



【 0 0 1 7 】

50

水の電気分解による水素製造のコストを下げる必要性が存在する。汚染物質または毒性を有する副生成物を製造することなく、水の電気分解により水素を製造する必要性が存在する。好ましくは電極で副反応を起こすことなくまたは汚染物質または毒性を有する副生成物を製造することなく、かつ電極を損傷することなく、電気分解処理を容易にするために、または電気分解処理の速度を増大するために、電解質または触媒を識別する必要性が存在する。水素製造のための水の電気分解に使用される電力を削減する必要性が存在する。アノードにおける水から酸素への四電子酸化のための反応過電圧を減少する必要性が存在する。単位電力あたりの水素製造を最大化するために水の電気分解で使用する事ができる化学触媒および/または電気触媒を識別する必要性が存在する。

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、1つ以上の上記欠点を実質的に克服する、または少なくとも改善することである。さらなる目的は、上記必要性の少なくとも1つを少なくとも部分的に満足させることである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の第1の態様において、水素を製造する方法が提供され、前記方法は、(a)水性液体を二酸化炭素に曝す段階、および(b)水素を製造するために水性液体に電流を流す段階を含む。

20

【0020】

以下の選択肢が、個々に、または任意の適切な組み合わせで、第1の態様と併せて使用されてよい。

【0021】

段階a)は、水性液体に二酸化炭素を含むガスを通す段階、または二酸化炭素を含むガスに水性液体の表面を曝す段階のどちらか、または両方を含んでよい。段階a)は、水性液体を、任意に水性液体の表面を、二酸化炭素を含むガスに曝す段階を含んでよい。ガスは、周囲空気に存在するのと比較して高濃度の二酸化炭素を有してよい。ガスにおいて、二酸化炭素は、前記ガス中で少なくとも約0.01気圧の分圧を有してよい。二酸化炭素は、ガス中で約0.01から約100気圧または少なくとも約1気圧の分圧を有してよい。ガスは、体積基準で少なくとも約95%の二酸化炭素を含んでよい。本発明は、二酸化炭素を準備する段階を含んでよい。この段階は、周囲空気に存在する濃度よりも高い濃度で、または体積基準で少なくとも約500ppm、または少なくとも約1000、2000、5000、または10,000ppmの濃度で、二酸化炭素を含むガスを準備する段階を含んでよい。

30

【0022】

ガスは、段階(a)の後、任意に段階(b)の後、大気に放出されてよく、したがって本方法は大気への二酸化炭素の放出を低減するための方法である。この低減は、水に二酸化炭素を溶解することによって、アノードで重炭酸塩を製造することによって、または二酸化炭素を再利用してメタンを製造することによって、実現されてよい。段階(a)において、ガスは産業処理からの排出ガスであってよい。ガスは発電による排出ガスであってよい。

40

【0023】

水性液体は、二酸化炭素に由来しない電解質を含んでよい。水性液体は、水性二酸化炭素、炭酸塩、または重炭酸塩ではない電解質を含んでよい。段階(a)よりも前に、水性液体は、電解質を含んでよい。水性液体は、飲料水、非飲料水、廃水、スチームウォーター、再生水、再利用水、海水、大洋水、半塩水、生理的食塩水、塩水、真水、貯蔵水、地表水、地下水、または雨水、またはこれらの2つ以上の任意の組み合わせであってよく、またはそれらから得られてよい。

【0024】

50

電流は、約 0.1 から約 50 V、または約 1.3 V 未満、または約 1 V 未満の電圧下で適用されてよい。

【0025】

段階 (b) は、場合によっては、約 0.4 から約 4 V の電圧で実施されてよく、それによって本方法はアノードで酸素を生成する。このように生成された酸素は、オキシ燃料燃焼に使用され得る。燃焼はメタン、石炭、または石油、または何か他の物質の燃焼であってよい。このように、酸素は、燃料と組み合わせて、または燃料に曝されてよく、前記燃料はその後オキシ燃料燃焼を用いて燃焼されてよい。

【0026】

ある実施形態では、塩素が生成されない。特に、水性液体は、塩素イオンを含み得 (例えば海水または生理的食塩水)、電流は低電圧 (例えば 1.5 ボルト未満) で流れ得、したがってアノードでは塩素ガスは発生しない。電圧は十分に低くてよく、塩素が生成されない。さらなる実施形態において、ハロゲン (X_2 、ここで $X = F, Cl, Br$ 、または I) は生成されない。これは、使用される電圧が低いこと、または水性液体にハロゲン化物イオンが存在しないこと、またはその両方に起因し得る。

10

【0027】

電流は、約 20 アンペア未満、または約 1 アンペア未満、または約 0.01 アンペア未満であってよい。電流は、グリーンエネルギーによって、または再生可能エネルギー源から生成されてよい。適切なエネルギー源として、光起電力電池または風力エネルギーまたは潮汐エネルギーが挙げられる。

20

【0028】

水性液体は約 0 から約 9 の pH を有してよい。

【0029】

段階 (b) は、カソードとアノードとの間に電圧を印加する段階を含んでよい。カソードは少なくとも部分的に水性液体に沈められてよい。アノードは水性液体と電気的に相互に作用し得る。ある実施形態では、アノードおよびカソードの両方が少なくとも部分的に水性液体に沈められる。アノードおよびカソードの少なくとも一つは、白金、グラファイト、パラジウム、銅、亜鉛、銀、金、およびそれらの混合物からなる群から選択される材料を含んでよい。

【0030】

30

本方法において形成された水素は少なくとも部分的に精製されてよい。本方法は、この方法で生成された水素を少なくとも部分的に精製する段階を含んでよい。少なくとも部分的な精製は、ガス分離膜に水素を通過させる段階を含んでよい。

【0031】

本方法は、メタンと水を製造するために水素を二酸化炭素と反応する段階をさらに含んでよい。

【0032】

本方法で使用される二酸化炭素は、化石燃料、例えば石炭、オイル、または天然ガスなどの燃焼に由来するものであってよい。別法として、それは液化天然ガスの製造から得られてよい。

40

【0033】

本方法は、プロトン交換膜またはポリマー電解質膜 (PEM) を含む電解槽において実施されてよい。

【0034】

本発明の特定の実施形態において、水素を製造するための方法が提供され、前記方法は (a) pH が約 0 から約 9 の水性液体を二酸化炭素に曝す段階、および (b) 水素を製造するために、水性液体を通して 1.3 V 未満の電圧下で 1 アンペア未満の電流を流す段階、を含み、段階 (a) は、少なくとも 0.01 気圧の、任意に少なくとも 1 気圧の分圧で二酸化炭素を含むガスを、水性液体に通過させる段階、または水性液体の表面を少なくとも 0.01 気圧の分圧で二酸化炭素を含むガスに曝す段階、のどちらか、または両方を含

50

む。

【0035】

他の実施形態において、水素を生成する方法が提供され、前記方法は、(a) pHが約0から約9である水性液体を、少なくとも約1000 ppmの量で二酸化炭素を含むガスに曝す段階、(b) 水素を製造するために水性液体に1.3 V未満の圧力の下で、1アンペア未満の電流を流す段階を含み、前記ガスは例えば石炭、オイル、または天然ガスなどの化石燃料の燃焼に由来し、または液化天然ガスの製造から得られ、または発電から得られる。この実施形態は、前記ガスから少なくとも部分的に二酸化炭素を除去する方法を示し得る。

【0036】

他の実施形態において、水素を生成するための方法が提供され、前記方法は、(a) pHが約0から約9である水性液体を、少なくとも約1000 ppmの量で二酸化炭素を含むガスに曝す段階、(b) 水素および酸素を別々に製造するために、約0.4から約4 Vの電圧の下で、水性液体に電流を、任意に約1アンペア未満の電流を、流す段階、を含む。

10

【0037】

本発明の第2の態様において、本発明の第1の態様によって製造された水素が提供される。水素はメタンおよび水を製造するのに使用され得る。

【0038】

本発明の第3の態様において、メタンおよび水を製造するための、本発明の第1の態様によって製造された水素の使用が提供される。

20

【0039】

本発明の第4の態様において、第1の態様の方法による水素の製造、およびメタンおよび水を製造するための水素と二酸化炭素との反応を含む、メタンおよび水を製造する方法が提供される。

【0040】

本発明の第5の態様において、水溶液の電気分解における水素製造の速度を増大する方法が提供され、前記方法は、前記電気分解よりも前におよび/またはその間に水溶液を二酸化炭素に曝す段階を含む。

【0041】

本方法は、二酸化炭素を含むガスに水溶液を曝す段階を含んでよい。ガスは、通常の空気と比較して二酸化炭素の濃度が高いガスであってよい。ガスは、少なくとも約0.01気圧の、任意に少なくとも約0.01から約100気圧の二酸化炭素の分圧を有するガスであってよい。ガスは、少なくとも約10% v/v、任意に少なくとも約50% v/v、任意に少なくとも約90% v/vの濃度の二酸化炭素を有するガスであってよい。

30

【0042】

第5の態様の方法において、二酸化炭素は、産業廃棄物からのガスであってよく、またはそれに由来してよい。それは、燃料のまたは廃棄物の燃焼であってよく、またはそれに由来してよく、または他の産業上の処理であってよく、またはそれに由来してよい。この場合、本方法は、産業上の燃焼または処理からの二酸化炭素の放出を低減するように、ガスから二酸化炭素を除去するために使用され得る。

40

【0043】

水溶液の電気分解における水素製造の速度を増大するための方法も提供され、前記方法は水溶液が曝されるガス中の二酸化炭素の濃度を増加させる段階を含み、前記増加させる段階は前記電気分解よりも前および/またはその間に実施される。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】実施例において使用される白金電極装置を備えた、修正されたホフマン装置を図示する。

【図2】実施例において使用される白金電極を備えた、修正されたブラウンリー装置を図

50

示する。

【図3】修正されたブラウンリー装置における、低電圧、1気圧での、二酸化炭素が添加された水からの水素ガス生成の写真を示す（温度10、1ボルト未満、白金電極、水のpH3.5）。アノードに酸素ガスが存在しないことは注目すべきであり、カソードで水素ガスが明らかに生成している。これは、水素生成が、本質的に水の電気分解よりもむしろ水分子を解離する二酸化炭素分子から生成されたプロトンの還元から、低い電圧（1.23ボルト未満、水の解離に必要とされる電圧）で起こり得ることを示す。

【図4】発電所から排出される二酸化炭素の回収におけるサバティエ反応での水素の使用を図示する。



【発明を実施するための形態】

【0045】

本発明は、水素生成方法を提供し、前記方法は、(a)水性液体を二酸化炭素に曝す段階、および(b)水素を生成するために水性液体に電流を流す段階を含む。段階(a)は、水性液体中の二酸化炭素(および/または炭酸、重炭酸塩、炭酸塩などの1つ以上の二酸化炭素由来の化学種)の濃度を増加させる段階を含んでよく、または結果的にもたらしめてもよい。本発明者は、二酸化炭素が存在しない場合と比較して、存在する場合の水の加水分解によって、より多くの水素が製造され得ること、および/または水素がより速く製造され得ることを意外にも見出した。より詳細には、水の電気分解からの水素生成の増大が、水中の二酸化炭素および/または二酸化炭素由来の化学種の濃度の増大に関して観察された。特に、現在実現され得るものと比較して、圧力が加かった二酸化炭素の存在下で、低電力でより多くの水素が製造され得る。したがって、本方法は、同じ条件の電気分解を用いて、ただし水性液体を二酸化炭素に曝す段階無しで製造される場合と比較して、大量に、および/または迅速に、水素が製造されるようなものであり得る。本方法は、全ての他の条件が同じである水性液体の標準的な電気分解と比較して、より多くの水素を生成することができ、またはより迅速に水素を生成することができる。水素生成における、および/または速度における増大は、少なくとも約5%、または少なくとも約10、15、20、25、50、75、または100%であってよい。ある条件下で、増大は例えばこれよりも少なくとも約1.5倍、または2、3、4、5、10、20、50、または100倍高くてもよい。別法として、水素は、同じ速度で、または同じ量で、本発明の方法を用いて低い電力(例えば低い電圧および/または低い電流)を用いて製造されてよい。

【0046】

段階(a)は、二酸化炭素ガスを使用して水性液体中の二酸化炭素関連化学種(二酸化炭素、炭酸塩、重炭酸塩)の濃度を増加させるために、任意の適切な方法を参考にしてよい。適切な方法には、二酸化炭素を含有するガスが水性液体を通過するようにする方法、および水性液体の表面を二酸化炭素を含有するガスに曝す方法が含まれる。さらなる適切な方法は、水性液体を固体二酸化炭素に曝す方法である。水性液体中で二酸化炭素が昇華(すなわち固体から直接気体に変化する)するので、これは結局昇華された(すなわち気相の)二酸化炭素への液体の露出をもたらす。これはまた、水性液体の冷却ももたらし、それによって液体中の二酸化炭素の溶解度を増加する(他で記載されるように)。この場合には、固体二酸化炭素は、1回の量で加えられてよく、またはある時間にわたって間欠的に加えられてよい。例えば、それは前回分の量が完全に昇華および/または溶解すると直ぐに繰り返し加えられてよい。

【0047】

曝す段階は、水性液体中の二酸化炭素の平衡濃度に到達するのに十分な時間であってよい。これは、少なくとも1分、または少なくとも2、3、4、5、または10分、または約1から約10分、または約1から5、1から2、または5から10分、例えば約1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10分であってよい。ある場合には、それは1分未満であってよく、または10分を超えてよい。曝す段階は段階(b)の前に停止されてよく、段階(b)の間継続されてよく、または段階(b)と同時に、または少なくとも部分的に同時に実施されてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

二酸化炭素を含むガスは、通常の空気と比較して高濃度の二酸化炭素を有してよい。ガスは、体積基準で約 0.01 から 100% の間の、または体積基準で約 0.1 から 100、1 から約 100、10 から 100、50 から 100、80 から 100、95 から 100、0.01 から 50、0.01 から 10、0.01 から 1、0.01 から 0.1、0.1 から 50、0.1 から 10、0.1 から 1、1 から 50、1 から 10、10 から 50、50 から 95、または 80 から 95%、例えば、約 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、または 100% の二酸化炭素を含んでよい。ガス中の二酸化炭素の分圧は、少なくとも約 0.01 気圧、または少なくとも約 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、3、4、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、または 100 気圧、または約 1 から約 100、10 から 100、50 から 100、80 から 100、95 から 100、0.01 から 50、0.01 から 10、0.01 から 1、0.01 から 0.1、0.1 から 50、0.1 から 10、0.1 から 1、1 から 50、1 から 10、10 から 50、50 から 95、または 80 から 95 気圧、例えば約 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、または 100 気圧であってよい。ガスの全圧は、約 1 気圧であってよく、または約 1 から約 100 気圧であってよく、または約 1 から 50、1 から 20、1 から 10、1 から 5、2 から 100、5 から 100、10 から 100、50 から 100、10 から 50、または 10 から 20 気圧、例えば約 1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、または 100 気圧であってよい。段階 (a) は、水性液体中で二酸化炭素関連化学種の濃度を、少なくとも約 50% または少なくとも約 100% に、または少なくとも 2、3、4、5、10、20、50、100、200、500、または 1000 倍に、十分に増大し得る (上述のように)。通常の空気と接触している水性液体中の二酸化炭素の平衡濃度よりも高い上述の数値で、水性液体中で二酸化炭素関連化学種の濃度を増大するのに十分であり得る (上述のように)。二酸化炭素を含有するガスが 100% の二酸化炭素ではない場合、二酸化炭素は 1 つ以上の他のガスおよび / または蒸気と混合されてよい。これらは、好ましくは本方法の条件の下では非反応性である。適切なガスおよび / または蒸気としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、一酸化炭素、および水蒸気が挙げられる。

10

20

30

【 0 0 4 9 】

段階 (a) が、ガスを水性液体に通す段階を含む場合、これはそれを通したガスのバブリングを含んでよい。これは例えば、バブル寸法を低減し、および / またはバブル表面積を増大するために、フリットまたは他の分散装置を通じてであってよい。これは、水性液体との平衡を加速し、または液体が二酸化炭素による飽和状態により迅速に達するように働いてよい。ある場合には、水性液体を通じてガスを通過させる段階が、ガスがカソードから離れたままであるようなものであってよい。これは、ガスがカソードで発生した水素と混合することを防ぎ得る。場合によっては、他に記載したように、カソードはカソードチャンバに配置され、アノードはアノードチャンバに配置される。2 つのチャンバが分離され、それらの間をイオンが移動可能であるように、それらは電氣的に結合されていなくてはならない。電氣的結合は、二酸化炭素ガスの経路を妨げるようなものであってよい。この場合、カソードにおいて発生した水素との混合を避けるために、二酸化炭素含有ガスはアノードチャンバにおいて水性液体に通されてよい。

40

【 0 0 5 0 】

したがって、特定の実施形態において、本方法の段階 (a) は、モルまたは体積基準で少なくとも約 90% の二酸化炭素を含むガスの、約 1 気圧の、または約 1 から約 20 気圧の、気圧に水性液体の表面を曝す段階を含む。他の特定の実施形態で、本方法は、水素を生成するために、水性液体に電流を流す段階を含み、前記水性液体の表面は、モルまたは

50

体積基準で少なくとも約90%の二酸化炭素を含むガスの、約1気圧の、または約1から約20気圧の気圧に曝される。さらなる特定の実施形態において、本方法は、水素を生成するために、水性液体に電流を通す段階を含み、同時に前記水性液体にモルまたは体積基準で少なくとも約90%の二酸化炭素を含むガスを通させる。さらなる特定の実施形態において、本方法は、水素を生成するために、水性液体を通して電流を流す段階を含み、前記水性液体の表面は、少なくとも約0.1気圧、または少なくとも約1気圧の二酸化炭素の分圧を有する雰囲気中に曝される。さらなる特定の実施形態において、本方法は、水素を生成するために、水性液体に電流を流す段階と、同時に、前記水性液体に、少なくとも約0.1気圧、または少なくとも約1気圧の二酸化炭素の分圧を有するガスを通す段階を含む。

10

【0051】

水性液体は、二酸化炭素に由来しない電解質を含んでよい。このさらなる電解質はイオン塩であってよい。電解質は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、塩化物塩、臭化物塩、硫化物塩、窒化物塩、またはこれらの任意の適切な組み合わせであってよく、または何か他のタイプの塩および/または他の金属材料および/または非金属材料であってよい。水性液体は、海水または大洋水（典型的には約3.5%の塩）、半塩水（典型的には約0.05から3.5%の塩）、生理的食塩水（典型的には約3.5から5%の塩）、または塩水（典型的には5%を超える塩）、または他の適切な水性液体であってよく、またはそれらから得られてよい。さらなる電解質の濃度は、w/v基準で水性液体中で約0.05から約10%であってよく、または約0.05から5、0.05から1、0.05から0.5、0.05から0.1、0.1から10、1から10、5から10、0.1から1、1から5、2から5、1から3、または3から5%、例えば約0.05、0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、または10% w/vであってよい。ある場合には、水性液体は、二酸化炭素に由来する電解質以外の電解質を持たない。水性液体は、それと混合される有機溶媒を含まなくてよく、または場合によっては親水性の有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどを含んでよい。典型的には、有機溶媒の濃度は、もしも存在する場合には、約10% v/v未満、または約5、1、0.5、または0.1% v/v未満であるだろう。

20

【0052】

水性液体は、電流を通す間、および/または水性液体を二酸化炭素に曝す段階の間、例えば振られ、かき混ぜられ、回転され、超音波処理されて攪拌されるか、または他の方法で攪拌されてよい。これは、例えば、水性液体中でスターラーまたはソニケータプローブを用いて実行されてよい。それは、水性液体中、すなわち水性液体が配置されるチャンバ内のバッフルまたは他のバリアの存在により、容易となり得る。本発明の一実施形態において、水性液体は曝露チャンバ中で二酸化炭素に（他に記載される任意の様々な方法によって）曝され、その後、水素を生成するため液体に電流が流される、別個の電気分解チャンバに移動する。電気分解チャンバは、それによって二酸化炭素に曝された液体が間欠的にまたは連続的に通過して流れるフローセルであってよい。電気分解チャンバから流出する液体は、廃棄に移されてよく、または再度二酸化炭素に曝されてよい曝露チャンバを通して再利用されてよい。結果的に、本発明を実施するための装置は、一実施形態において、曝露チャンバに接続された電気分解チャンバを通る流れを備え、その中にアノードおよびカソードを有する。液体を曝露チャンバから電気分解チャンバに移動するために、ポンプが準備されてよい。装置は、水性液体を電気分解チャンバから曝露チャンバへと戻す戻り配管を有してもよく、または水性液体を電気分解チャンバから廃棄に移す廃棄配管を有してよい。この実施形態において、電気分解チャンバは、他に記載されたようなものであってよい。電気分解チャンバは、その中にアノードおよびカソードを有する単一のチャンバを含んでよく、または電氣的に接続された別個のアノードチャンバおよびカソードチャンバを含んでよい。露出チャンバは、二酸化炭素を含むガス（他に記載されたように、任意に1つ以上の他のガスと混合された）を水性液体に通すためにガスバブラ、フリット、または他の分散装置を備えてよく、または水性液体の表面を二酸化炭素含有ガスに曝すシ

30

40

50

ステムを含んでよく、またはこれらの両方を備えてよい。

【0053】

電流は、約0.1から約50V、または約0.1から20、0.1から10、0.1から5、0.1から2、0.1から1.3、0.1から1、0.1から0.5、0.5から1、0.5から1.3、0.5から2、0.5から5、0.5から10、0.5から20、0.4から4、1から4、2から4、1から10、1から5、1から2、または1から1.3V、例えば約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、または50Vの電圧下で適用されてよい。印加される電圧は、約50V未満、または約40、30、20、10、5、4、3、2、1.3、1.23、1、または0.5V、よりも小さくてよい。もしも水性液体が塩素を含む場合、アノードで塩素が生成されないように電圧は十分に低くてよい。アノードで酸素が生成されないように、電圧は十分に低くてよい。別法として、電圧はアノードで酸素が生成されるのに十分であってよい。

10

【0054】

電流は、約20アンペア未満であってよく、または約19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1アンペア、よりも小さく、または約0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、または0.01アンペアよりも小さくてよい。電流は、約0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、または1アンペアであってよい。電流は、約1アンペア、または約2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、または20アンペアであってよい。電流は、約0.1から約20アンペア、または約0.1から10、0.1から5、0.1から1、1から20、50から20、10から20、1から5、1から2、または0.5から5アンペアであってよい。電流は、光起電力電池によって、または風力によって、または潮汐力によって、または何らかの他の再生可能エネルギー源またはグリーンエネルギー源、例えば落水、コジェネレーション、またはバイオマス、天然ガス、または石炭から得られたエネルギーによって作られてよい。

20

【0055】

電流は、約100W未満の、または50、20、10、5、2、1.5、1、0.5、0.2、または0.1Wよりも小さい、または約0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、または100Wの電力で、水性液体を通してよい。電力は、約0.01から約100W、または0.01から50、0.01から10、0.01から5、0.01から1、0.01から0.5、0.01から0.1、0.1から100、1から100、10から100、50から100、0.1から1、0.1から10、または1から10Wであってよい。

30

【0056】

段階(b)は、場合によっては、アノードで酸素を生成するために、約0.4から約4Vの電圧で実施されてよい。このように生成された酸素は、オキシ燃料燃焼に使用される。オキシ燃料燃焼は、周囲空気よりもむしろ、周囲空気でのものよりも高い酸素濃度を有する雰囲気中、例えば酸素が豊富な空気の雰囲気での燃料の燃焼を含む。本発明の例において、オキシ燃料燃焼が実施される雰囲気中の酸素は、例えば少なくとも体積にして約30%、または体積にして少なくとも約40、50、60、70、80、90、95、96、97、98、または99%（存在する任意の気相燃料を除く）であってよい。したがって、もしも固体燃料が使用される場合、酸素濃度は記載されるようなものである。しかしながら、もしも、気相または蒸気相燃料が使用される場合、酸素の濃度は、燃料濃度を説明して記載されたものであってよい。例えば、もしも体積にして10%のメタンを含む

40

50

気相が使用された場合、酸素の濃度は、少なくとも体積にして約27%（すなわち、メタンを除いて残る90%のうちの30%）であってよい。オキシ燃料燃焼の利点は、窒素の副生成物の生成が抑制され、または排除されることである。オキシ燃料燃焼が実施される雰囲気中の窒素は、例えば体積にして約70%未満、または約60、50、40、30、20、10、5、2、または1%よりも少なくてもよい。これを実現するために、酸素はオキシ燃料燃焼に使用する前に精製されてよい。これは例えば、液化ガスの選択濃縮およびその後の再蒸発によって行われてよく、またはガス選択膜によって行われてよく、または何らかの他の方法によって行われてよい。精製の後、または精製しない場合、本発明の方法から得られる酸素は、使用前に、オキシ燃料燃焼の雰囲気として、例えば空気、回収された燃焼排ガスなどの第2のガスと混合されてよい。

10

【0057】

本発明の方法において使用される水性液体は、pHが約0から約9、または約0から8、0から7、0から6、0から5、0から4、0から3、0から2、0から1、1から9、1から7、1から5、1から3、3から9、3から7、3から5、5から7、7から9、または6から8、例えば約0、1、2、3、4、5、6、7、8、または9であってよい。このpHは、段階(a)の前に測定されたものであってよく、または段階(b)の間に測定されたものであってよい。水性液体の温度は、0から100°Cの間、または0から50、0から20、0から10、10から100、20から100、50から100、10から20、20から50、または20から30、例えば約0、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、または100であってよい。水性液体は準周囲温度であってよい。水性液体の温度は、約25度未満、または約20、15、10、または5°Cよりも低く、例えば約0から約25、または約0から20、0から15、0から10、0から5、または5から10であってよい。これは、水性液体への二酸化炭素の溶解度を増大するのに役立つ。この温度は、段階(a)の間もしくは段階(b)の間のどちらか、または両方に適用され得る。本方法は、水性液体を冷却する段階を含んでよい。これは、段階(a)または段階(b)の前、および/またはその間、またはその両方で行われてよい。場合によっては、冷却は固体二酸化炭素(「ドライアイス」)によって実施されてよい。もしも十分な固体二酸化炭素が使用される場合、水性液体の過剰な冷却が生じる場合があり、方法の効率の損失につながる。そのような場合、水性液体を少なくとも部分的に再融解するために加熱が行われてよい。

20

30

【0058】

本方法、特に方法の段階(b)は、水性液体の電気分解のための任意の適切な装置で行われてよい。適切な装置は当業者にはよく知られている。一実施形態において、装置はプロトン交換膜、またはポリマー電解質膜(PEM)を含む。この膜は、装置の2つの半セルを分離するのに使用され得る。

【0059】

本方法の段階(b)は、カソードとアノードとの間に電圧を印加する段階を含んでよい。2つの電極に適切な材料としては、白金、グラファイト、パラジウム、銅、亜鉛、銀、金、およびそれらの混合物が(独立に)挙げられるが、当業者は他の適切な電極材料が使用されてもよいことを容易に理解するだろう。一般に、双方の電極は、水性液体に少なくとも部分的に沈められるが、しかしながら場合によっては、水性液体の同じ部分に沈められることなく、例えばイオンブリッジを用いて、アノードはカソードと電気的に連通してよい。アノードは、アノードチャンバ内の水性液体に沈められてよく、カソードは、カソードチャンバ内の水性液体に沈められてよい。2つの水性液体は、各々、独立して、「その」水性液体に関して前述したようなものであってよく(それらは同じであり得るか、または異なり得る)、または1つまたはその他がそのように記載されたものであってよく、他は異なっていてよい。もしもアノードチャンバがカソードチャンバから分離されている場合、カソードチャンバ内のまたはアノードチャンバ内のまたは両方の水性液体は二酸化炭素に曝されてよい。もしも存在する場合、アノードチャンバおよびカソードチャンバは、チャンバの電氣的接続のために、イオンブリッジ、イオン透過膜を用いて、または何

40

50

か他の手段を用いて接続されてよい。

【 0 0 6 0 】

本方法において生成された水素は少なくとも部分的に精製されてよい。これは例えば、ガス透過膜を通すことによって実施されてよい。適切な膜としては、高密度ポリエチレン膜、セラミック膜、高密度金属膜（例えばPd-Cu膜）および多孔質炭素膜が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

本方法は、メタンおよび水を製造するために水素を二酸化炭素と反応させる段階を含む。これは例えば、サバティエ反応を用いて実施される。これは図4に図式的に説明される。サバティエ反応が経済的に実行可能であるために、大量の水素が比較的低いコストで製造される必要がある。サバティエ反応を経由して発電所および他の産業から回収された二酸化炭素は、二酸化炭素の収集および使用の主な手段として認識されている。二酸化炭素と水素との間の反応は気相で起こり、これは高価な二酸化炭素の収集、移送、および地中貯留を回避する。サバティエ反応は、以下のように表される。



【 0 0 6 2 】

別法として、水素は燃料として、例えば熱エネルギーを生成するための燃焼において、または水素燃料電池において、使用されてよい。

【 0 0 6 3 】

したがって、産業上のスキームの全体は、以下のとおりである。本発明の方法による水の電気分解は、通常低電圧（例えば1.0V未満）で水素を生成し、これはサバティエ反応（上述）において使用されてよい。サバティエ反応で製造された水は、電気分解チャンバで再利用されてよい。サバティエ反応で製造されたメタンは、例えば、オキシ燃料反応において、または単純に通常の空気の中で、エネルギーを生成するために燃焼されてよい。このメタン燃焼によって生成される二酸化炭素は、他の燃焼生成物から分離され、サバティエ反応において、または電気分解チャンバにおいて（または両方）使用されてよい。もしも電気分解が高電圧（すなわち、1.0V超）で実施される場合、水素に加えて酸素が生成される。これは、上述のように水素が使用される、サバティエ反応から生成されたメタンのオキシ燃料燃焼において使用されてよい。

【 0 0 6 4 】

したがって、本発明の態様は、以下の1つ以上を含んでよい。

- a. 幅広い二酸化炭素圧力、例えば0.01気圧から100気圧を用いる。
- b. 幅広い水の温度、例えば0から100を用いる。
- c. 幅広いpH値、例えばpH=0からpH=9を用いる。
- d. 幅広い電極間電圧、例えば0.1ボルトから50ボルトを用いる。
- e. 幅広い電極材料、例えば白金、グラファイト、パラジウム、銅、亜鉛、銀、金、および他の金属および非金属材料を用いる。
- f. 幅広い電解液または水中の溶質、例えば塩化ナトリウム、および他の金属および非金属塩を用いる。
- g. 電解質として、海水または大洋水（3.5%の塩）、半塩水（0.05から3.5%の塩）、生理的食塩水（3.5から5%の塩）、または塩水（5%を超える塩）を用いる。
- h. 電解質として、希釈された、または濾過された、海水または大洋水または半塩水、生理的食塩水、または塩水を用いる。
- i. 二酸化炭素および他のガスからの収集のため、水素を分離するための水素分離セルまたは水素透過膜を用いる。

【 0 0 6 5 】

二酸化炭素は、通常の気圧で水に幾らか溶解する。1気圧の気体圧力（標準温度および圧力、乾燥、STPD）で、約1.5リットルの二酸化炭素ガスが、5で、1リットルの冷水に溶解し、0.5リットルの二酸化炭素ガスが、30で、1リットルの温水に溶

10

20

30

40

50

解する。したがって、本方法の段階（b）の間、二酸化炭素の濃度（任意に二酸化炭素と重炭酸イオンと炭酸イオン）は、水の温度に依存して、水1リットルあたり少なくとも約0.1リットル（炭酸塩と重炭酸塩に関する二酸化炭素と同等）、または水1リットルあたり少なくとも約0.2、0.3、0.4、0.5、0.75、1、1.25、または1.5リットル、または水1リットルあたり約0.1から約1.5、0.1から1、0.1から0.5、0.5から1.5、1から1.5、または0.5から1リットル、例えば水1リットルあたり約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.75、1、1.25、または1.5リットルであってよい。発明者は、圧力増加下で水中の二酸化炭素の濃度が増えることを見出した。

【0066】

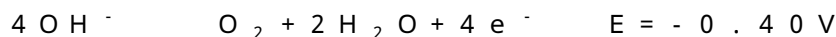
水は、1.85 デバイの双極子モーメントを有する極性分子である。二酸化炭素は双極子モーメントを持たないが、 $2.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ の分極率を有する。二酸化炭素は、線形の共鳴として理解され得る。二酸化炭素が水に溶解されるとき、水分子の酸素原子上の若干量の負の電荷が、二酸化炭素の炭素原子上の若干量の正の電荷を引き付ける。この相互作用の生成物がプロトン（ H^+ ）および重炭酸イオン（ HCO_3^- ）であると考えられる。

【0067】

発明者は、圧力増加および/または二酸化炭素の濃度増加の条件下で、プロトンおよび重炭酸イオンの濃度が増加することを見出した。圧力をさらに増加することにより、または適切な混合および機械的パッフルを利用することにより、二酸化炭素分子と水分子との間の接触をさらに増やすことによって、1リットルあたり 10^{-1} モルを超えるプロトンおよび重炭酸イオン濃度を実現することが可能である。すなわち、 $\text{pH} = 1$ 未満の pH 値に達することが可能である。生物学および人類生理学において、炭酸脱水酵素は、二酸化炭素および水から十分なプロトン濃度を創り出し、様々な体内組織および細胞小器官（例えば、胃および細胞内リソソーム）において $\text{pH} 2 \sim \text{pH} 4$ の間の pH 値を実現する。圧力を用いる商用の飲料の炭酸化は、 $\text{pH} = 2$ から $\text{pH} = 3$ の pH 値を得ることができる。雨水に溶解される二酸化炭素は、温度に依存して、 $\text{pH} = 5$ から $\text{pH} = 6$ の pH 値をもたらす。

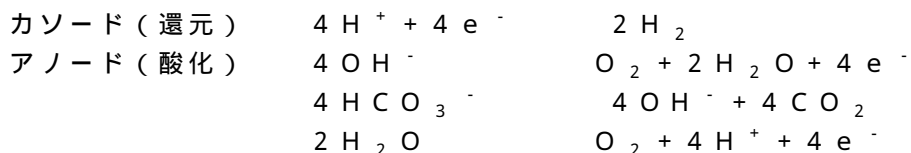
【0068】

発明者は、水中の二酸化炭素により生成される重炭酸イオンが二酸化炭素の水酸化物 $\text{CO}_2 \cdot \text{OH}^-$ とみなすことができると考えている。すなわち、水中の二酸化炭素は、水酸化物イオンのキャリアとして見るができる。水酸化物イオン自体は、比較的良好な電子ドナーであるが、若干の還元力を有する。水酸化物イオンの酸化は以下のように表される。



【0069】

水中の二酸化炭素が水の電気分解を容易にするために使用されるとき、以下の反応が起こると考えられる。



【0070】

このスキームにおいて、水素ガスがカソードにおいて生成され、酸素ガスがアノードにおいて生成される。二酸化炭素ガスは、アノードの重炭酸イオンから放出される。

【0071】

低電圧において、特に1.23Vよりも低い電圧において、カソードにおいて水素に還元されたプロトンは、概略的に上述されたように、二酸化炭素によって水を分離することによってそもそも得られると考えられる。

【0072】

10

20

30

40

50

したがって、二酸化炭素の水溶液は、水の電気分解の触媒または促進剤とみなすことができる。水中の二酸化炭素は、適切な温度および圧力条件の下で合理的な量のプロトンおよび重炭酸イオンを生成する。その結果、水中の二酸化炭素は、標準的な電気分解に対して、電気分解による水素製造に必要とされる電力を減少させる（ここで、電力 = 電流 × 電圧）。二酸化炭素は、標準的な電気分解に対して電気抵抗を減少させ、これはアノードにおける反応過電圧を減少すると理解することができる。

【0073】

水素ガスを生成するために水の電気分解を容易にするために使用される二酸化炭素は、石炭、オイル、および天然ガスなどの化石燃料の燃焼から得ることができる。水の電気分解から製造される水素ガスは、メタンを製造するためにサバティエ反応において使用

10

【0074】

炭酸脱水酵素は、既知の最も迅速な生体酵素である。アイソザイムに依存して、炭酸脱水酵素の各分子は1秒あたり10,000から1,000,000分子の間の二酸化炭素を触媒（水和）することができる。この酵素速度は、細胞および器官生理学の全てのレベルにおいて（ミトコンドリアから肺および腎臓まで）重要となる。炭酸脱水酵素の影響から生じ得るプロトン濃度勾配は、ATP濃度およびナトリウムおよびカリウム勾配などの他の形態のエネルギーに変換されることが多い。

【0075】

発明者は、二酸化炭素の水和の熱力学自体は、炭酸脱水酵素反応の動力学と同じように重要であり得ると仮定している。したがって、次には、電気分解によって、得られたプロトンを水素ガスに変換するために、水中で二酸化炭素を可能な限り高濃度にするべきである。本願明細書は、この発明を説明する。

20

【0076】

本発明の上記説明は、この明細書に後述される実施例1、表1、2に定量的に示される。結果的に、低電位（約1から1.3ボルト）において、加圧下（1気圧）で二酸化炭素が水に加えられる場合、製造される水素の量は、数百倍に増加する。他の実施例の他の全ての結果が、この結果を実証する。

【0077】

初めに、ガスクロマトグラフィー、質量分析、および高圧液体クロマトグラフィーなど精密分析技術を用いて実験が行われた。これらの方法で、水素ガス、メタン、一酸化炭素、ギ酸、およびシュウ酸を識別することができた。これらの化合物の全てについて、電子の存在下で水中の二酸化炭素を水素ガスと反応する結果として存在することが、多かれ少なかれ知られている。

30

【0078】

その後の実験は、高圧パイプにおける水素の漏れを検知するために産業上使用される特定の水素検知器を用いて実施された。3つの異なる水素検知器が使用された。これらの検知器の不利な点は、それらが定期的に製造者によるキャリブレーションを必要としたこと、および水素、メタン、およびプロパン（適切にキャリブレーションされたとき）を除くガスおよび化合物を検知できなかったことである。ある検知器（S e n s i t（登録商標）HXG-3）は水素に関してキャリブレーションされたが、幾らかのメタンも検出していた場合がある。この検知器は、結果を得るために最初に使用され、その後他の検知器によって繰り返された。大抵の場合、最大約10,000ppmの水素まで線形に、検知器が上手く作動した。

40

【実施例】

【0079】

実験は、電気分解による水素ガスの製造を容易にするために、水中の様々な二酸化炭素濃度を使用して行われた。水中の二酸化炭素の濃度は、水のpH値を減らす、すなわち二酸化炭素の濃度はプロトン濃度を増加する。水中の二酸化炭素の使用は、二酸化炭素が存在しない場合に対して、単位電力あたりの水素の製造を非常に大きく増加させた。

50

【 0 0 8 0 】

実験は、水素ガスの製造を容易にするために、海水中、生理的食塩水中、および電解液中で様々な二酸化炭素濃度を用いて実施された。二酸化炭素が存在しない場合に対して、海水中、生理的食塩水中、および電解液中での二酸化炭素の使用は、単位電力あたりの水素生成に非常に大きな増加をもたらした。

【 0 0 8 1 】

実験は、圧力および温度を変更して、水中、海水中、および生理的食塩水中で、幅広い二酸化炭素濃度を用いて実施された。全ての水について、二酸化炭素の圧力を増大することにより、水素の生成が非常に大きく増大した。温度を下げると二酸化炭素の溶解度が増大し、温度を上げると、二酸化炭素と水との反応性が増大した。

10

【 0 0 8 2 】

実験は、様々な低電圧および電極材料を用いて、水中、海水中、および生理的食塩水中で、二酸化炭素の濃度を用いて実施された。全ての水において、幅広い電極材料を用いて低電圧（1.23 V未満）でかなりの水素生成が得られた。

【 0 0 8 3 】

実施例 1：異なる電圧における 1 気圧の CO_2 の下での水からの水素製造

この実験は、最小限の白金電極表面領域を備えた修正ブラウンリーまたは修正ホフマン装置（図 1 および 2 参照）において 0.01 アンペア未満の電流を用いて表 1.1 および 1.2 に示されるように様々な電圧で行われた。水素は、電流の開始から 10 分で ppm 水素ガスとして定量的に測定された。

20

【 0 0 8 4 】

【表 1】

表 1. 1 電圧無し：対照バックグラウンド測定値（10 個の測定値にわたる範囲）

水	電圧無し 水素 PPM
CO_2 添加無しの水	0 ~ 10
CO_2 が添加された水 1 気圧	50 ~ 100

30

【 0 0 8 5 】

発明者は、上述のデータに基づいて、本実験に使用された二酸化炭素が低レベルの水素を含んでいたと仮定する。これを対照とするために、上述のデータは、電気分解の結果として生成する過剰な水素を決定するために、電圧が印加されたとき得られたデータから差し引かれた。

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 1. 2 測定値から10分での対照バックグラウンド測定値を差し引いたもの(10測定値の平均)

電圧 (0.01アンペア未満)	CO ₂ が添加されていない水	CO ₂ が添加された水 1気圧
	カソード 水素 ppm	カソード 水素 ppm
1ボルト	0	400
1.3ボルト	10	530
5ボルト	50	1,450
10ボルト	320	2,550
20ボルト	1,080	3,970
30ボルト	2,980	4,960

10

【0087】

CO₂を添加した水からの水素生成の増加は、CO₂を添加しない水と比較して著しい。カソードにおいてある程度のメタンが生成されていた。酸素は1.0ボルト超でアノードにおいて生成された。

【0088】

実施例 2 : 1気圧でのCO₂が存在する海水からの低電圧相対水素生成

この実験は、様々な低電圧および0.01アンペア未満の電流を用いて実施された。水素ガスは、電流の開始後3分で、修正ブラウンリー装置および修正ホフマン装置において、ppmでの水素ガスとして定量的に測定された。最小の白金電極表面領域が使用された。

20

【0089】

【表 3】

表 2. 1 電圧無し

対照用バックグラウンド測定値(10個の測定値にわたる範囲)

海水	電圧無し 水素 PPM
CO ₂ 添加無しの海水	0~10
CO ₂ が添加された海水 1気圧	50~100

30

【0090】

【表 4】

表 2. 2 測定値から 3 分での対照バックグラウンド測定値を差し引いたもの (10 測定値の平均)

電圧 (0.01 アンペア未満)	CO ₂ が添加されていない海水	CO ₂ が添加された海水 1 気圧
	カソード 水素 ppm	カソード 水素 ppm
0.2 ボルト	280	1,490
0.4 ボルト	490	2,070
0.6 ボルト	1,400	5,540
0.8 ボルト	2,200	5,800
1.0 ボルト	3,050	5,900

10

【0091】

CO₂が添加された海水からの低電圧における水素生成の増加は、CO₂が存在しない海水と比較して著しい。CO₂が添加されない海水から生成される水素は、大気に由来する、海水に元々含まれて存在するCO₂から、または続いて水分子が分離されるカソードにおけるカチオンの金属への還元から、生じ得る。

【0092】

実施例 3 : 1 気圧での CO₂ が存在する電解液からの低電圧相対水素生成

この実験は、様々な低電圧および 0.01 アンペア未満の電流で、電解質として 1.0 M の塩化ナトリウムを用いて実施された。水素ガスは、電流の開始後 3 分で、修正ブラウリー装置および修正ホフマン装置において、ppm での水素ガスとして定量的に測定された。最小の白金電極表面領域が使用された。

20

【0093】

【表 5】

表 3. 1 電圧無し

対照用バックグラウンド測定値 (10 個の測定値にわたる範囲)

電解液	電圧無し 水素 PPM
CO ₂ 添加無しの電解液	0~10
CO ₂ が添加された電解液 1 気圧	50~100

30

【0094】

【表 6】

表 3. 2 測定値から 3 分での対照バックグラウンド測定値を差し引いたもの (10 測定値の平均)

電圧 (0.01 アンペア未満)	CO ₂ が添加されていない電 解液	CO ₂ が添加された電解液 1 気圧
	カソード 水素 ppm	カソード 水素 ppm
0.2 ボルト	190	900
0.4 ボルト	450	1,800
0.6 ボルト	800	2,700
0.8 ボルト	1,400	4,300
1.0 ボルト	2,100	6,200
5.0 ボルト (0.02 アンペア)	7,800	11,300

10

【0095】

CO₂が添加された電解液からの低電圧における水素生成の増加は、CO₂が添加されていない電解液と比較して著しかった。CO₂が添加されていない電解液からの水素生成は、その後に水分子を分離するカソードでのカチオンの金属への還元から生じ得る。カソードにおいてある程度のメタンが生成されていた。酸素は1.0ボルト超でアノードにおいて生成された。

20

【0096】

実施例 4 : 様々な CO₂ 圧力における水からの相対的水素製造

この実験は、電圧 5 V および 0.01 アンペア未満の電流で実施された。水素ガスは、10 分で、修正ブラウンリー装置および修正ホフマン装置において、ppm での水素ガスとして定量的に測定された。最小の白金電極表面領域が使用された。

【0097】

【表 7】

表 4. 1 10 分での水素製造 (10 測定値の平均)

30

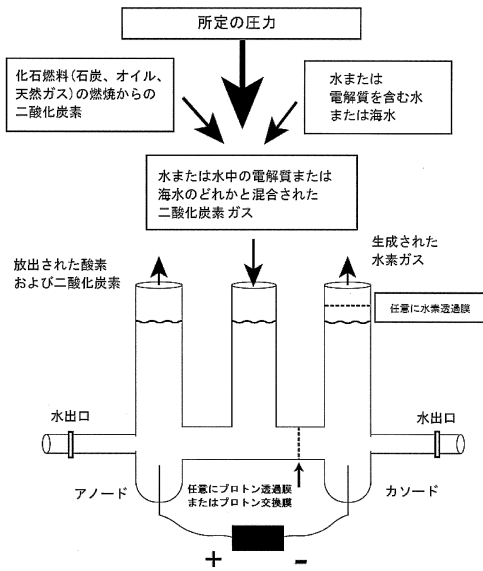
CO ₂ 雰囲気	CO ₂ が添加された水 1 気圧
	カソード 水素 ppm
1	1,400
2	2,100
3	3,300
5	4,300
10	6,800
20	8,200

40

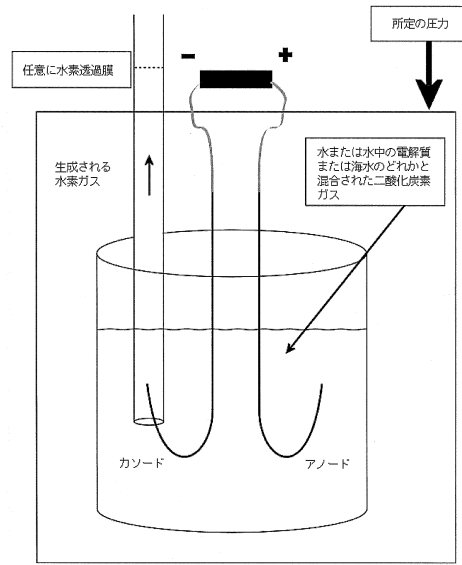
【0098】

CO₂ 圧力の増加に伴う水素生成の増大は著しいものであった。酸素がアノードで生成された。

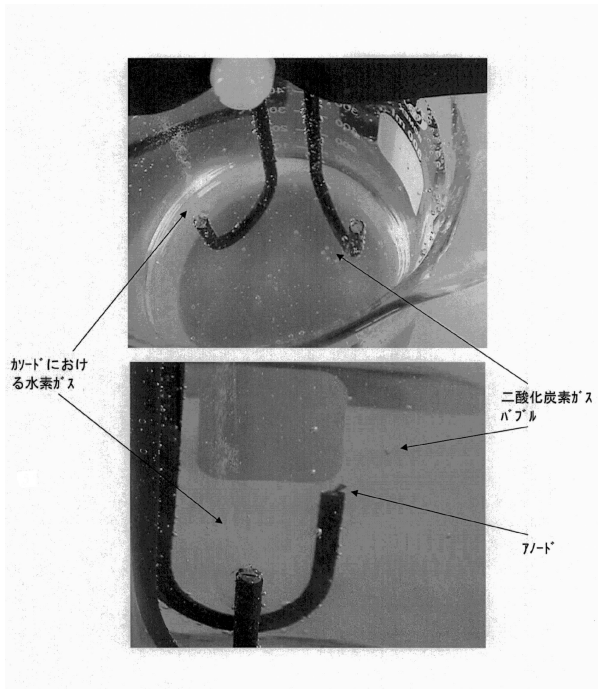
【図1】



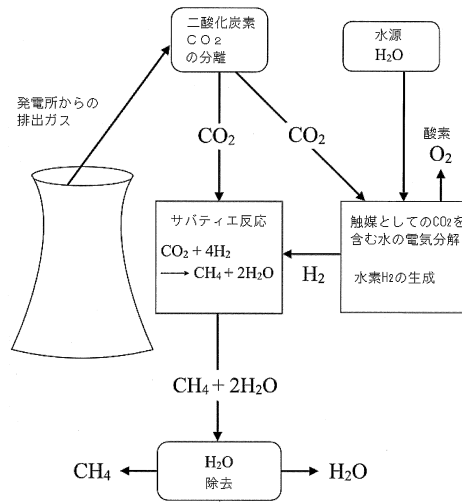
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ラッセル・ベケット
オーストラリア・2576・ニュー・サウス・ウェールズ・ポーラル・ピーオー・ボックス・23
39

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 特開2004-261757(JP,A)
特表2009-506213(JP,A)
特開2007-224381(JP,A)
特開2010-031380(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0045125(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25B1/00-15/08