

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6917067号
(P6917067)

(45) 発行日 令和3年8月11日 (2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月21日 (2021.7.21)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 B 9/00 (2021.01)	C 2 5 B 9/00 A
C 2 5 B 9/23 (2021.01)	C 2 5 B 9/23
C 2 5 B 1/04 (2021.01)	C 2 5 B 1/04
C 2 5 B 11/085 (2021.01)	C 2 5 B 11/085
C O 1 B 3/04 (2006.01)	C O 1 B 3/04 R
請求項の数 13 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2018-541656 (P2018-541656)	(73) 特許権者	518280262
(86) (22) 出願日	平成29年2月17日 (2017.2.17)		エイチ2ウィン エス. エー.
(65) 公表番号	特表2019-507249 (P2019-507249A)		ベルギー国 1400 ニヴェル, ジャン
(43) 公表日	平成31年3月14日 (2019.3.14)		ダルム通り 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/053651	(74) 代理人	100091683
(87) 国際公開番号	W02017/144367		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(87) 国際公開日	平成29年8月31日 (2017.8.31)	(74) 代理人	100179316
審査請求日	令和2年2月14日 (2020.2.14)		弁理士 市川 寛奈
(31) 優先権主張番号	2016/5124	(72) 発明者	ロージュ, フィリップ
(32) 優先日	平成28年2月23日 (2016.2.23)		ベルギー国 1400 ニヴェル, ジャン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ベルギー (BE)		ダルム通り 4
		(72) 発明者	レマクル, クレーア
			ベルギー国 4600 ヴィゼ, クロ ロ
			バンソン 19
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水素ガス発生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水相を解離して水素ガスを発生させる装置であって、

前記水相を含む第 1 帯と、

電子捕獲手段と、

プロトン還元手段と、及び

前記電子捕獲手段で起こる前記水相における酸化反応で、酸素ガス、電子及びプロトンを発生させるため、前記電子捕獲手段及び前記プロトン還元手段の間に電気ポテンシャルを付与するように配置される電気エネルギー源と、を含み、

前記プロトン還元手段は、前記電子による前記プロトンに対する還元反応を行うために配置されて水素ガスを発生させる装置であり、

前記プロトン還元手段は、前記水相を含む第 1 帯と、非水の第 2 帯との間のセパレータを構成するプロトン交換界面であり、

前記セパレータは、前記水相の通過を遮断するが、プロトンは通過させ、

前記プロトン交換界面は、前記電子捕獲手段に面し前記水相を含む第 1 帯に配置される前側と、前記非水の第 2 帯に配置され、少なくとも 1 つの触媒及び / 又は少なくとも 1 つの触媒系を支持する裏側とを有し、

前記装置は、前記少なくとも 1 つの触媒及び / 又は前記少なくとも 1 つの触媒系がヒドロゲナーゼ酵素を含むことを特徴とする、装置。

【請求項 2】

10

20

前記電子捕獲手段が少なくとも１つの触媒及び／又は少なくとも１つの触媒系を含んでいても、含まなくてもよいことを特徴とする、請求項１に記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項３】

前記電子捕獲手段がカーボングリッドであることを特徴とする、請求項１又は２に記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項４】

前記電子捕獲手段に含まれる少なくとも１つの触媒及び／又は前記少なくとも１つの触媒系がヒドロゲナーゼ酵素及び／又は白金粒子を含有することを特徴とする、請求項２又は３に記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

10

【請求項５】

接触手段が前記電子捕獲手段及び／又は前記プロトン還元手段に存在し、
前記接触手段は、前記電子捕獲手段と前記プロトン還元手段の間に電氣的接触を与えることを特徴とする、請求項１から４のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項６】

前記水相が水のみを含有する相、あるいは少なくとも１つの添加剤を含む水を含有する相であることを特徴とする、請求項１から５のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項７】

20

前記添加物は電解質、電子伝達メディエータ又は電子受容体も含むことを特徴とする請求項６に記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項８】

前記水相が電子伝達メディエータ又は電子受容体も含有することを特徴とする、請求項１から７のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項９】

前記水相が０．１から１０のpHを有することを特徴とする、請求項１から８のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項１０】

水素ガスを回収、除去する追加の装置も含むことを特徴とする、請求項１から９のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

30

【請求項１１】

水素ガスを検出する追加の装置も含むことを特徴とする、請求項１から１０のいずれかに記載の水相を解離して水素ガスを発生する装置。

【請求項１２】

請求項１から１１のいずれかに記載の装置を用い、水相及び電気エネルギー源から水素ガスを発生するプロセスであって、以下の、

電子捕獲手段、並びに前記電子捕獲手段に面する前側と、少なくとも１つの触媒及び／又は少なくとも１つの触媒系を支持する裏側とを有するプロトン交換界面の間に電気ポテンシャルを付与して、前記水相に対する還元反応において、
該電子捕獲手段で酸素ガス、電子及びプロトンが発生させる工程と、

40

前記電子捕獲手段に面する前側、並びに少なくとも１つの触媒及び／又は少なくとも１つの触媒系を有する裏側を有する前記プロトン交換界面で前記プロトンを捕獲し、前記プロトンが前記プロトン交換界面の前記裏側で前記電子による前記プロトンに対する還元反応においてガス状水素に還元される工程と、を含むプロセス。

【請求項１３】

水相及び電気エネルギー源から水素ガスを発生する請求項１から１１のいずれかに記載の装置の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、水相を解離して水素ガスを発生させる装置に関し、この装置は、

- ・該水相を含む第 1 帯と、
- ・電子捕獲手段と、
- ・プロトン還元手段と、
- ・該電子捕獲手段で起こる該水相での酸化反応において酸素ガス、電子及びプロトンを発生させるため、該電子捕獲手段及び該プロトン還元手段間にエネルギーポテンシャル、例えば電気ポテンシャルを付与するように配置されるエネルギー源と、を含み、

該プロトン還元手段は、該電子による該プロトンに対する還元反応を行うために配置され、水素ガスを発生させる。

10

【 0 0 0 2 】

本発明の意味では、「水相」という語は、水のみを含有する相、あるいは水を少なくとも 1 つの添加剤、例えば電解質（バッファ）、電子伝達メディエータ、又は電子受容体と共に含有する任意の相を意味する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

このような装置を開発する第 1 の目的は、エネルギー源、特に電気エネルギー源から貯えられるエネルギーベクトルを提供することができることであり、同時にこの装置を作動するのに必要とされるエネルギー投入量（特に電気エネルギーの投入量）を最小限に抑えることを試みる。

20

【 0 0 0 4 】

このような装置は背景技術から公知であり、電気エネルギー源及び水を用いて、ガス状水素（ $H_{2 \text{ ガス}}$ ）を得るために用いられる。より詳細には、このような装置は、（ 1 ）酸素ガス（ $O_{2 \text{ ガス}}$ ）、電子（ e^- ）及びプロトン（ H^+ ）を放出させる水相（溶液）に対する酸化反応、並びに（ 2 ）ガス状水素（ $H_{2 \text{ ガス}}$ ）を発生させる、該プロトン（ H^+ ）が該電子（ e^- ）により還元される還元反応、を行うことにより水素ガスを発生させる。

【 0 0 0 5 】

このようなセル又は装置において、通常水相（溶液）の酸化は、電気エネルギー源による装置への電気エネルギー投入の影響下、すなわち該電子捕獲手段及び該プロトン還元手段間への電気ポテンシャル付与の影響下、水分子の解離を媒介する電気化学的界面（例えば、炭素製）を含む陽極で進行する。

30

【 0 0 0 6 】

水分子の解離は以下の化学反応に従って進行する。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



【 0 0 0 8 】

式中、E は装置への電気エネルギー投入に相当し、 H_2O は水、 H^+ はプロトンを表し、 e^- は電子を表す。

40

【 0 0 0 9 】

この最初の反応では、十分なエネルギーの投入は、水分子を解離することにより酸素（ $O_{2 \text{ ガス}}$ ）、プロトン（ H^+ ）及び電子（ e^- ）を発生させることが可能である。おそらく、水分子の解離により水溶液中で発生される電子は最終的に電子捕獲手段、すなわち陽極に電子を伝達する電子メディエータ（受容体）（例えば、2, 5 - ジクロロ - 1, 4 - ベンゾキノン、つまり DCBQ）により取り込まれる。陽極が電気化学的界面（例えば、白金製、及び / 又はヒドロゲナーゼ様酵素を担持する）から構成される陰極（すなわち、プロトン還元手段）に電氣的に接続される場合、電子は陰極に伝達される。同時に、プロトンも水相を通して陰極に拡散する。陰極で、付与された電気ポテンシャルの影響下、水分

50

子の解離により発生した電子及びプロトンは、最後に結合して、プロトンが以下のような第2反応により還元される反応において水素ガスを発生させる。

【0010】

【化2】



【0011】

従って、最終的に水素ガス（ H_2 ガス）が得られ、例として、貯蔵の目的で装置から抽出することができる。

【0012】

従来、このような装置は、例えば白金又は炭素製グリッド状の2つの電極から構成される。電極は同じ水溶液に浸漬され、例えばポテンショスタットにより互いに連結される。通常白金及び／又は炭素製で例えばグリッド状の電極を有するこのような水分子を解離する既知の装置では、このポテンショスタット（又はその他の好適な装置）は、水素ガス（ H_2 ガス）を発生させるために、十分で無視できない量のエネルギーポテンシャルを常に供給しなければならない。実際には、背景技術から現在知られている装置では、このような追加のエネルギーポテンシャルは水素ガスの発生に不可欠であると思われる。より詳細には、このような追加のエネルギーポテンシャルは陽極で発生される電子の陰極への伝達に不可欠であり、このようにして電子 e^- によりプロトン H^+ を還元させて、陰極で水素ガスを発生させる。

【0013】

水からの電子は陽極、その後陰極に達する前に、伝達カスケード及び様々な界面に直面し、これらの各伝達、これらの各界面が電子エネルギーの一部を消費することがわかっている。

【0014】

このことから、残念なことに現在の装置では、電子に十分なエネルギーを与え、これらすべての伝達及びこれらすべての界面を克服して陰極（プロトン還元手段）に到達し、そこでプロトンを還元して水素ガスを発生させるため、十分な量の追加のエネルギーポテンシャルが常に供給されなければならないことが明らかになっている。従って、これらの装置において、全体のエネルギーバランス及び全体のエネルギー収量が最適化されないということになる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、投入される必要のあるエネルギー量、例えば電気エネルギーの投入量を最小限にし、又は水素ガスを発生させるのに必要とされるエネルギーポテンシャルを少なくとも大幅に削減することができる水素ガスの発生装置に真の必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この問題を克服するため、本発明は最初に示したように、水相を解離し、水素ガスを発生させる装置を提供する。この装置は、該プロトン還元手段が該電子捕獲手段に面する前側、及び裏側を有するプロトン交換界面であり、該プロトン交換界面の該裏側のみが少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を支持することを特徴とする。

【0017】

本発明の意味では、「触媒」及び「触媒系」という語は、酸化及び／又は還元反応を触媒することができる任意の剤又は一連の剤を意味する。

【0018】

本発明の意味では、「該プロトン交換界面の該裏側のみが少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を支持する」という表現は、プロトン交換界面の裏側のみが少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系でドーブされることを意味する

10

20

30

40

50

。

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、ポリマー電解質膜（ P E M ）とも呼ばれるプロトン交換界面（例えば、膜）は、2分子酸素又は水素のようなガスを通過させることなく、プロトンを伝導させる界面である。

【 0 0 2 0 】

驚くべきことに、本発明において、裏側のみが少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を支持するプロトン交換界面状のプロトン還元手段を有するこのような装置は、装置に付与しなければならないエネルギーポテンシャル（例えば、電気ポテンシャル）を大幅に低減することができることが示されている。実際には、本発明による装置は水素ガスを発生させる装置に付与しなければならないエネルギーポテンシャルをほぼ1ボルトの低減が発見された。

10

【 0 0 2 1 】

より詳細には、本発明において、プロトン交換界面に達するプロトンがプロトン交換界面の前側で取り込まれた後、プロトン交換界面を超えて伝達され、プロトンが直接還元されるその裏側に達すると、このプロトン交換界面の裏側のみが少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を支持しさえすれば、付与する必要があるエネルギーポテンシャルは少ないことが明らかにされた。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、本発明によれば、該電子捕獲手段は少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を含んでいても、含んでいなくてもよい。

20

【 0 0 2 3 】

有利には、本発明によれば、該電子捕獲手段はプロトン交換界面又はカーボングリッドである。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、本発明によれば、該少なくとも1つの触媒及び／又は該少なくとも1つの触媒系はヒドロゲナーゼ様酵素及び／又は白金粒子を含有する。ヒドロゲナーゼ様酵素は、白金よりも安いことに加えて、単位時間あたり（1秒あたり）より多くの電子を扱うことができるだけでなく、水素ガスを発生させるため、装置が必要とするエネルギーポテンシャルを若干削減することが明らかにされている。上記ヒドロゲナーゼ様酵素は天然の生命体から抽出されるよりもむしろ合成により作製することができる。

30

【 0 0 2 5 】

有利には、本発明によれば、該プロトン交換界面は水相を含む該第1帯及び第2非水相間にセパレータを構成する。

【 0 0 2 6 】

本発明の意味では、「第2非水相」という語は、例えば固相又は非水液相を含む領域、あるいは液相のない領域を意味する。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、本発明によれば、該セパレータは該液相又はガス（特に O_2 ）を通過させないが、プロトンは通過させる。一実施形態において、本発明によるこのようなセパレータは、必ず還元反応のみが非水帯で進行するようにする。この場合、本発明によれば、セパレータ（界面、例えば前側及び裏側どちらも有する膜形状）の前側は水相と接触するか、又は陽極と直接接触し、従って第1水帯側に位置するように設計される。このように、触媒（例えば、炭素又は白金）でドーブされた裏側が第2非水帯側に位置するように設計される。プロトンが電子により還元されて水素ガスを発生させる反応だけが、界面（膜）の裏側、従って排他的に第2非水帯側で進行する。上記したように、セパレータ（膜）は水相を通過させないが、プロトンを第2非水帯に通過させ、プロトンのみがこのセパレータ（界面）の裏側、従って第2非水帯で還元されるのであれば、これは可能である。本発明において、所定のエネルギーポテンシャルが系に付与されると、非水帯におけるプロトンの還元は、強度（電流の大きさ／振幅）を最も効果的にすることが明らかにされている

40

50

。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、本発明によれば、接触手段は該電子捕獲手段及び／又は該プロトン還元手段に存在している。例えば、カーボンファブリックは、例えばポテンショスタットを介して、該電子捕獲手段及び該プロトン還元手段間に最適な電気接触を与えるように設計される。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、本発明によれば、該水相は水のみを含有する相、あるいは水を少なくとも1つの添加剤、例えば電解質、電子伝達メディエータ、又は電子受容体と共に含有する任意の相である。

10

【 0 0 3 0 】

好ましくは、本発明によれば、該水相は電子伝達メディエータ又は電子受容体も含有する。場合により、該電子伝達メディエータ又は該電子受容体はカーボンナノチューブ又はフェリシアン化物の形状である。

【 0 0 3 1 】

有利には、本発明によれば、該水相は0.1から10、好ましくは6から7のpHを有する。

【 0 0 3 2 】

好ましくは、本発明による水相を解離して水素ガスを発生させる装置は、ガスを回収、除去する追加の装置も含む。例えば、これは該第2非水帯に存在するガス、特にこの第2非水帯におけるプロトンの還元により発生される水素ガスを回収、除去するため、該第2非水帯を通る窒素の流れを確実にする装置の形状をとることができる。

20

【 0 0 3 3 】

好ましくは、本発明による水相を解離して水素ガスを発生させる装置は、水素ガスを検出する追加の装置も含む。

【 0 0 3 4 】

本発明による装置の他の実施形態は添付の特許請求の範囲で説明される。

【 0 0 3 5 】

本発明の別の目的は、水相及びエネルギー源から本発明による装置を用いて水素ガスを発生するプロセスであり、このプロセスは以下の

30

- ・電子捕獲手段、並びに該電子捕獲手段に面する前側と、少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を支持する裏側とを有するプロトン交換界面の間にエネルギーポテンシャルを付与して、該水相に対する還元反応において、該電子捕獲手段で酸素ガス、電子及びプロトンが発生させる工程と、
- ・該電子捕獲手段に面する前側、並びに少なくとも1つの触媒及び／又は少なくとも1つの触媒系を有する裏側を有する該プロトン交換界面で該プロトンを捕獲し、該プロトンが該プロトン交換界面の裏側で該電子による該プロトンに対する還元反応においてガス状水素に還元される工程と、を含む。

【 0 0 3 6 】

本発明によるプロセスの他の実施形態は添付の特許請求の範囲で説明される。

40

【 0 0 3 7 】

また、本発明は水相及びエネルギー源から水素ガスを発生させる本発明による装置の使用に関する。

【 0 0 3 8 】

本発明による装置の他の使用は、添付の特許請求の範囲で説明される。

【 0 0 3 9 】

本発明の他の特性、詳細、及び利点は、非限定的な、添付の図面に言及する以下の記載から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

50

【図 1】図 1 は水相及びエネルギー源、この場合、水相及び電気エネルギー源から、水素ガスを発生させる本発明による装置の分解立体図である。

【図 2】図 2 は水相及びエネルギー源、この場合、水相及び電気エネルギー源から、水素ガスを発生させる本発明による別の装置の分解立体図である。

【図 3】図 3 は背景技術の装置（非ドーブプロトン交換界面及び白金グリッドを含む。破線）と比較した、図 1 及び 2 に示す本発明による装置（ドーブされたプロトン交換界面を含む。実線）の電流 - 多電圧測定値（0.1 V から 0.9 V）に記録した結果のグラフを示す。

【図 4】図 4 はドーブされたプロトン交換界面を有する図 1（破線）及び図 2（破線）に示す本発明による異なる 2 つの装置の電流 - 多電圧測定値（0.1 V から 0.9 V）に記録した結果を比較するグラフを示す。

10

【図 5】図 5 は水相及びエネルギー源、この場合、水相及び電気エネルギー源から、水素ガスを発生させる本発明による別の装置の分解立体図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

異なる図の同じ要素には同様の番号を付けた。

【0042】

図 1 は水相 2 及び電気エネルギー源 7 から、水素ガス（ H_2 ガス）を発生する本発明による装置 1 を示す。この装置 1 は前壁 4 及び後壁 5、例えば好適なポリマー製の壁 4、5 を有する。当然、装置 1 は、前及び後壁と共に防水装置（発生器）を作製する上壁、底壁及び側壁も有する。

20

【0043】

水相 2 は陽極 6（例えば、炭素陽極 6）を浸漬し、陽極 6 はポテンシオスタット 7（電気エネルギー源）を通して、該電子捕獲手段 6 に面する前側 8 a、並びに少なくとも 1 つの触媒及び / 又は少なくとも 1 つの触媒系を含有するその裏側 8 b を有するプロトン交換膜状の界面 8 に連結され、膜（界面）8 も同じ水相 2 に浸漬される。エネルギーポテンシャルが陽極 6 及び膜（界面）8 間に付与されると、水相 2 に対する酸化反応が陽極 6 で進行して、酸素ガス（ O_2 ガス）、電子（ $4e^-$ ）及び遊離プロトン（ $4H^+$ ）を発生する。より詳細には、膜（界面）8 は水相 2 と接触する前側 8 a、及び陰極として作用することができるよう白金でドーブされた裏側 8 b（水相 2 ととも接触する）を有する。プロトン（ H^+ ）が電子（ e^- ）により還元されて水素ガス（ H_2 ガス）を発生させる反応のみが、膜（界面）8 の裏側 8 b で進行する。

30

【0044】

好ましくは、陽極 6 がポテンシオスタット 7 を介して陰極 8 に電氣的に接続されるため、電子が膜（界面）8 に達し、そこで水相 2 を介して膜（界面）8 に達しているプロトンと結合することができるよう、水相 2 は陽極 6 に電子を送る電子伝達メディエータ又は電子受容体（例えば DCBQ）を含有する。膜（陰極）8 の裏側で、プロトン H^+ が電子 e^- により還元されて水素ガス（ H_2 ガス）を発生させる還元反応が進行する。場合により、カーボンファブリック（ガス拡散層、GDL）が、膜（界面）8 の（壁 5 に面する）裏側 8 b（ドーブされ、陰極として作用する）に位置することができ、膜（陰極）8 及びポテンシオスタット 7 間に電気接触層を作製する。

40

【0045】

図 2 は水相 2 及び電気エネルギー源 7 から水素ガス（ H_2 ガス）を発生する本発明による装置 1 を示す。図 2 に示すような本発明による装置 1 は、第 1 水帯 I 及び第 2 非水帯 I I を有する。この実施形態によれば、白金及び炭素でドーブされた PEM 型膜 8 状の膜（界面）8 は、第 1 水帯 I 及び第 2 非水帯 I I 間にセパレータを構成する。炭素及び白金を用いた膜（界面）8 のドーピングにより、膜（界面）8 を陰極に変える。膜（界面）8 状のこのセパレータは、水相 2 及びガス両方の通過を遮断するが、該水帯 I から該非水帯 I I にプロトン（ H^+ ）を通過させる。より詳細には、この膜（セパレータ）8 は水相 2 と接触する前側 8 a を有し、第 1 水帯 I の側面に面している。この膜（セパレータ）8 は陰

50

極として作用することができるように白金でドーブされた裏側 8 b も有し、該裏側 8 b は第 2 非水帯 I I の側面に面している。この実施形態によれば、プロトン (H^+) が電子 (e^-) により還元されて水素ガス (H_2 ガス) を発生させる反応だけが、セパレータ (界面) の裏側 8 b で、従って排他的に非水帯 I I 側で進行する。場合により、カーボンファブリック (ガス拡散層、GDL) が、膜 (界面) 8 の (壁 5 に面する) 裏側 8 b (ドーブされ、陰極として作用する) に位置することができ、膜 (陰極) 8 及びポテンショスタット 7 間に電気接触層を作製する。

【0046】

図 3 は、図 1 及び 2 に示されるような本発明による装置 (実線。白金でドーブされた膜 / 界面を有する本発明による装置) の電流 - 多電圧測定値 (0.1 から 0.9 V) を、非ドーブ膜及び白金グリッドを含む背景技術の装置 (破線。背景技術) を用いて同じ条件で行った測定値と比較した結果を示す。グラフに示すように、本発明による装置では、0.6 V のポテンシャルを付与するとき、陽極及び膜 (界面 / 陰極) 間に電流が測定される。対照的に、より高いポテンシャル、例えば 0.9 V を付与するときでさえ、背景技術の装置では陽極及び陰極間に電流は流れない。さらに、本発明による装置に関して、0.7 V、0.8 V 及び 0.9 V のポテンシャルの付与については、測定される電流は大幅に上昇する。

10

【0047】

これらの比較実験は、裏側のみが少なくとも 1 つの触媒及び / 又は少なくとも 1 つの触媒系を支持するプロトン交換界面状のプロトン捕獲手段を有する本発明による装置が、背景技術で公知の装置よりも優れたエネルギー収量を提供することを示す。

20

【0048】

これらの比較実験について、水相 2 は DCBQ (0.75 mM) 及びバッファ (50 mM の NaCl、20 mM の MES、2 mM の MgCl) を含有していた。さらに、図 2 に示された実施形態について、非水帯からガスを回収、除去する追加の装置が含まれていた。

【0049】

図 4 は図 1 (破線) 及び図 2 (実線) に示すような、本発明による装置の電流 - 多電圧測定値 (0.1 V から 0.9 V) に記録した結果を比較するグラフを示す。図 1 及び 2 に示すこれらの各実施形態について、白金でドーブしたプロトン交換膜 (PEM 界面) は陰極として作用する。グラフに示すように、系への所定のポテンシャルの付与について、系が白金でドーブされ、第 1 水帯を第 2 非水帯から分離するプロトン交換界面を含む場合 (図 2 に示す実施形態)、電流 (μA) はより高い。このグラフにおいて、図 2 による実施形態を非水帯のない図 1 による装置と比較する。これは、図 2 に示すプロトン還元反応が進行する非水帯を有する本発明の実施形態において、電流強度が最も効果的であることを示す。このことは、所定のあらかじめ設定し付与されたエネルギーポテンシャルについて、任意の非水帯の無い本発明による装置と比較して、より強い H_2 ガス発生を意味する。

30

【0050】

図 5 は水相 2 及び電気エネルギー源 7 から水素ガス (H_2 ガス) を発生する本発明による別の装置の図である。この装置 1 は膜 (界面) 8 が陽極 6 の裏側に対して並置されることを除いて、図 2 に示すものと一致している。膜 (界面) 8 は、第 1 水帯 I 及び第 2 非水帯 I I 間にセパレータを構成し、陰極として作用することができるように炭素及び白金でドーブされる。膜 8 状のこのセパレータは、水相 2 及びガス (特に O_2) の両方の通過を遮断するが、プロトン (H^+) は通過させる。より詳細には、この膜 (界面) 8 は、陽極 6 に直接接触する前側 8 a を有し (陽極 6 の裏側に並置されるため)、該前側は第 1 水帯 I の側面に面する。この膜 (界面) 8 は、陰極として作用することができるように白金でドーブされた裏側 8 b も有し、該裏側 8 b は第 2 非水帯 I I の側面に面する。プロトン (H^+) が電子 (e^-) により還元されて水素ガス (H_2 ガス) を発生させる反応のみが、膜 8 の裏側でこの非水帯 I I において進行する。場合により、カーボンファブリック (ガス拡散層、GDL) が、膜 (界面又はセパレータ) 8 の (壁 5 に面する) 裏側 (ドーブさ

40

50

れ、陰極として作用する)に位置することができ、膜(陰極)8及びポテンショスタット7間に電気接触層を作製する。

【0051】

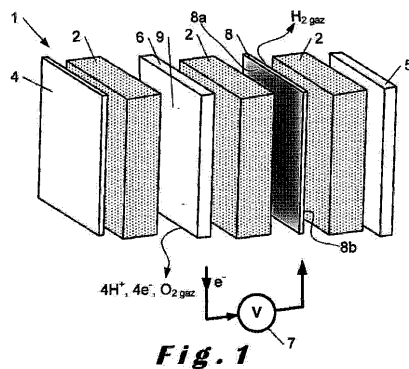
図5に示すような本発明によるこの実施形態によれば、還元反応が非水帯ⅠⅠで進行するが、また、酸化反応において水相で発生するプロトンは、図2に示すような本発明による実施形態と同様に、任意の水相を超えなければいけないことはなく、膜(界面)8で直接取り込まれる。この場合、プロトンは再び水相に戻らず、非水帯ⅠⅠにおいて陰極8として作用する膜(界面)8で直接取り込まれる。

【0052】

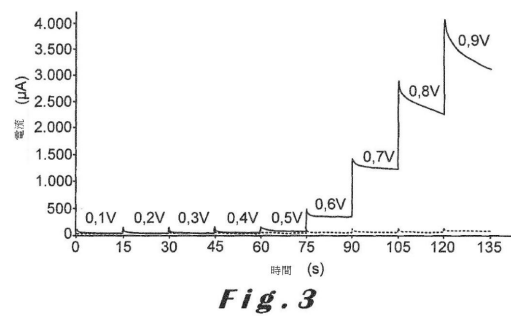
本発明は上述の実施形態に限定されず、変更は特許請求の範囲を逸脱することなく行うことができることが十分に理解される。

10

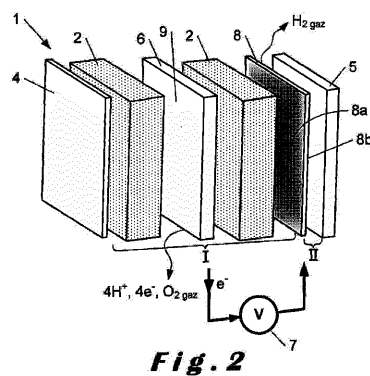
【図1】



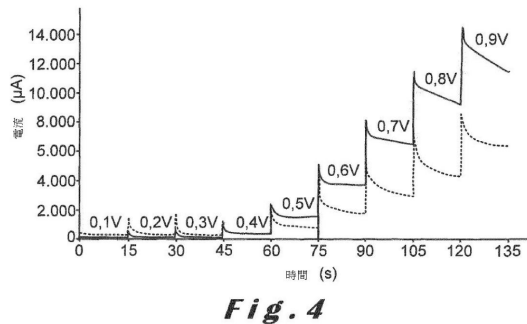
【図3】



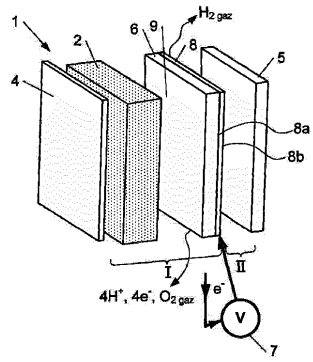
【図2】



【図4】



【 図 5 】

**Fig. 5**

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/42 (2006.01) B 0 1 J 23/42 M

- (72)発明者 ジェラン, ステファニー
 ベルギー国 4 5 3 0 ヴィレ ル ブイエ, ル マレ通り 7 6, ヴァトゥ エー 3
- (72)発明者 ジョブ, ナタリー
 ベルギー国 4 0 5 1 ヴォー - ス - シェヴルモン, シェンヌ通り 8
- (72)発明者 フランク, ファブリシュ
 ベルギー国 4 0 0 0 リエージュ, アヴロワ通り 8 0
- (72)発明者 カルダレッラ, ジュセッペ
 ベルギー国 4 4 3 0 アンス, ナシオン ユニ通り 1 0 4
- (72)発明者 ギゼル, パート
 ベルギー国 1 0 2 0 ラーケン, アルフレッド ストゥヴァン通り 8 4
- (72)発明者 ゴドー, ダミアン
 ベルギー国 4 1 0 0 スラン, ボー ヴィヴィエ通り 4 4
- (72)発明者 カルドール, ピエール
 ベルギー国 4 8 0 0 ベルピエ, リエージュ通り 1 2 8

審査官 池ノ谷 秀行

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

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8