

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7325123号
(P7325123)

(45)発行日 令和5年8月14日(2023.8.14)

(24)登録日 令和5年8月3日(2023.8.3)

(51)国際特許分類		F I		
C 2 5 B	1/04 (2021.01)	C 2 5 B	1/04	
C 2 5 B	9/00 (2021.01)	C 2 5 B	9/00	A
C 2 5 B	15/02 (2021.01)	C 2 5 B	15/02	
C 0 1 B	3/02 (2006.01)	C 0 1 B	3/02	H

請求項の数 5 (全33頁)

(21)出願番号	特願2020-549657(P2020-549657)	(73)特許権者	399042535 テクニオン・リサーチ・アンド・ディベ ロップメント・ファウンデーション・リ ミテッド イスラエル国, 3 2 0 0 0 0 3 ハイフ ァ, テクニオン シティ
(86)(22)出願日	平成31年3月20日(2019.3.20)	(74)代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(65)公表番号	特表2021-518486(P2021-518486 A)	(74)代理人	100121511 弁理士 小田 直
(43)公表日	令和3年8月2日(2021.8.2)	(74)代理人	100202751 弁理士 岩堀 明代
(86)国際出願番号	PCT/IL2019/050314	(74)代理人	100208580 弁理士 三好 玲奈
(87)国際公開番号	WO2019/180717	(74)代理人	100191086
(87)国際公開日	令和1年9月26日(2019.9.26)		
審査請求日	令和4年3月10日(2022.3.10)		
(31)優先権主張番号	258252		
(32)優先日	平成30年3月20日(2018.3.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	イスラエル(IL)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスを生成する系および方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する電気化学系であって、
2つ以上の電気化学熱活性化化学(ETAC)セルであって、それぞれが、水溶液を保持し、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成され、

前記2つ以上のETACセルは、電気バイアスの存在の下で水素ガスを生成し、バイアスの不在の下で酸素ガスを生成するように構成される

2つ以上の電気化学熱活性化化学(ETAC)セルと、
所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させ、水素ガスを前記セルのいくつかで生成させ、酸素ガスを他のセルで同時に生成させるように構成された制御ユニットと

を含む系。

【請求項2】

前記系は、
それぞれが、水溶液を保持し、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成された2つ以上のETACセルであって、
前記陰極電極は、これによって水素ガスおよび水酸化物イオンを生成するために、印加された電気バイアスにตอบสนองして前記水溶液内の水の還元に影響するように構成され、

前記陽極電極は、酸素ガスを生成するために、水酸化物イオンの存在の下で酸化を可逆

的に受け、バイアスの不在の下で還元を受けることができる

2つ以上のETACセルと、

所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させ、水素ガスを前記セルのいくつかで生成させ、酸素ガスを他のセルで同時に生成させるように構成された前記制御ユニット

を含む、請求項1に記載の系。

【請求項3】

酸素ガスを生成する電気化学系であって、

2つ以上のETACセルであって、それぞれが、水酸化物イオンを含む水溶液を保持し、少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成され、前記少なくとも1つの電極アセンブリは、陰極電極および陽極電極を含み、

前記陽極電極は、酸素ガスを生成するために、電気バイアスの不在の下で還元を受けるように構成される

2つ以上のETACセルと、

所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させ、水素ガスを前記セルのいくつかで生成させ、酸素ガスを他のセルで同時に生成させるように構成された制御ユニット

を含む系。

【請求項4】

熱源または熱交換機を含む、請求項1に記載の系。

【請求項5】

前記所定の動作パターンは、前記系の1つまたは複数の動作サイクルを可能にする、請求項1に記載の系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、水素ガスおよび酸素ガスを生成する電気化学セルおよび方法に関する。

【背景技術】

【0002】

再生可能エネルギーおよびバイオ燃料への推移が、生活の質を改善するために必要である。石油、石炭、および天然ガスなどの現在のエネルギー源は、全世界の人口が増加する時にますます枯渇する有限の資源と考えられる。水の電気分解は、エネルギー貯蔵の有望な技術を表すが、酸素発生反応(OER)の過電圧に起因する電力損失ならびに水素コンパートメントおよび酸素コンパートメント内のさまざまな構成要素に関連するコストなどのさまざまな要因によって、現在は制限されている。さらに、電気分解技術の現在の状態は、水素生産圧力において制限されている。

【0003】

国際特許出願公告第WO 2016/079746号に、水溶液から水素ガスを生成する系および方法が記載されている。

【0004】

背景技術

[1] 国際特許出願公告第WO 2016/079746号。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、系の極性を変更せずに、空間的および/または時間的に分離されたステップで水素ガスおよび/または酸素ガスの生成を可能にするように構成された複数の電気化学セルまたはコンパートメントを含む電気化学熱活性化セル(E-TAC)または系の開発に基づく。本発明のセルおよび/または系ならびにこれらのセルおよび/または系を動作させる本明細書で説明される方法は、作られるガスのタイプすなわち水素ガスおよび酸素ガスの制御だけではなく、ガス的一方または両方を連続的な中断されない形で生産する能

10

20

30

40

50

力の制御をも可能にする。

【0006】

本発明によれば、複数のセルのセルのそれぞれは、電極アセンブリを含み、したがって、水素ガスと酸素ガスとの両方の可能な生成に関して別々の独立のユニットとして働く。本明細書で説明するように、水素ガスは、オプションで水還元によって、印加されたバイアスの存在の下で、陰極電極上の電気化学ステップで生成され（本明細書では「水素生成モード」）、酸素ガスは、オプションで系、たとえば電極アセンブリ（いくつかの実施形態では陽極）温度を高め、陽極電極が再生を受け、過程を繰り返すことを可能にすることによって、バイアスの不在の下で、自発的化学ステップで生成される（本明細書では「酸素生成モード」）。

10

【0007】

セルのそれぞれでの動作をお互いとは独立に操作し、制御することによって、水素ガスをセルの一部で生成でき、酸素ガスを他のセルで同時に生成でき、水素ガスを生産したセル内で酸素を生産でき、その逆になるように、ガスのそれぞれの生産をその後に変更することができる。これは、セルの一部での酸素ガスの生成と同時の他のセルでの水素ガスの生成を可能にし、連続的水素ガス生産または分離水素ガス生産を可能にする。この生産シーケンスを、信頼できる安価な電力（水素ガスの生産に必要な）の可用性に応じて、または周期的に電力が使用不能または使用可能になる期間中に（酸素ガスの生産には電力が不要なので）、実行することができる。

【0008】

さらに、この系は、セルのそれぞれの動作のタイミングおよび動作の持続時間をお互いとは独立に調整する能力を提供する。

20

【0009】

したがって、その態様の第1の態様によれば、本発明は、水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する電気化学系であって、2つ以上の電気化学熱活性化化学セル（本明細書では「ETACセル」）であって、2つ以上のセルのそれぞれが、水溶液を保持し、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成され、前記2つ以上のセルは、電気バイアスの存在の下で水素ガスを生成し、バイアスの不在の下で酸素ガスを生成するように構成される2つ以上の電気化学熱活性化化学（E-TAC）セルと、動作パターンに従って前記2つ上のセルを動作させるように構成された制御ユニットと、を含む系を提供する。

30

【0010】

本発明の系は、多数のセル、たとえば、複数のセル、少なくとも2つのセル、または3つ以上のセルを含み、各セルは、少なくとも1つの電極アセンブリを含み、水溶液を保持するように構成されたコンパートメント/コンテナの形である。本発明の系内のセルの個数は、なかんずく、所期の動作、動作パターンなどに基づいて変化し得る。

【0011】

本明細書で詳細に述べるように、各セルは、セルへの電気バイアスの印加中（バイアス・オン）に、水素ガスを生成でき、印加されるバイアスが不在の時（バイアス・オフ）に、酸素ガスの自発的生成を行うことができるように、二重機能を有するように構成される。いくつかの実施形態で、2つ以上のセルのうちの少なくとも1つが区分されず、あるいは、セルのうちの少なくとも1つが区分される。他の実施形態では、2つ以上のセルのうちの少なくとも2つが区分される。区画がセルのうちの1つまたは複数に存在する場合に、区画は、イオンの自由な移動を可能にする形である。したがって、区画は、イオン交換膜などの膜とすることができる。

40

【0012】

いくつかの実施形態で、本開示による2つ以上のセルは、分離され、本質的にその間の流体連通または気体連通を有しない。

【0013】

本明細書で詳細に述べるように、2つ以上のセルのそれぞれは、陽極および陰極を含み

50

、したがって水素ガスと酸素ガスとの両方の生成のために構成された単一の独立ユニットとして働くことのできる電極アセンブリを含む。2つ以上のセルのそれぞれが、1つの電極および電解液を含むハーフセルではないことに留意されたい。いくつかの実施形態では、電極アセンブリは、単極アセンブリ、双極アセンブリ、フラット・アセンブリ、および圧延アセンブリから選択される。

【0014】

電極アセンブリは、オプションで水を還元し、水酸化物イオンの生成をさらにもたらすことによってバイアスの存在の下で水素ガスを生成する陰極を含む。水素ガスの生成は、塩基性 pH、酸性 pH、または中性 pH の下とすることができる。したがって、水媒質は、酸性、中性、または塩基性とすることができ、水道水、海水、炭酸塩/重炭酸塩干渉液または溶液、電解液に富む水などから選択され得る。いくつかの実施形態で、陰極は、水素ガスおよびオプションで水酸化物イオンを生成するために水分子の還元に影響するように構成される。いくつかの他の実施形態で、陰極は、水素ガスを生成するために水溶液内の水素イオンを還元する。陰極は、当技術分野で使用される金属材料および電極材料から選択された材料からなるものとしてすることができる。電極材料は、たとえば、ニッケル、ラネー・ニッケル、銅、グラファイト、白金、パラジウム、ロジウム、コバルト、 MoS_2 、およびその合成物から選択され得る。いくつかの実施形態で、電極材料は、カドミウム (Cd) ではないか、またはカドミウムを含まない。いくつかの実施形態で、陰極は、ラネー・ニッケル、銅、グラファイト、または白金からなる。

10

【0015】

陽極は、陰極と同一の電極材料を含み、またはこれからなることができるが、陽極の材料は、本発明によれば、少なくとも1つの酸化還元サイクル(反応)すなわち酸化、還元を可能にしなければならない。言い換えると、本発明による陽極は、本明細書で説明する条件の下で、酸素ガスを生成するために、印加されたバイアスの存在の下での酸化ステップ(陽極チャージ)およびバイアスの不在の下での後続の還元ステップ(陽極再生成)を可逆的に受けることができる。これに、オプションで、さらなる酸化還元サイクルを続けることができる。用語「可逆に」または「可逆性」は、電極に関連して使用される時に、系の極性を反転せずに、電極が還元/酸化を化学的に受ける能力を指す。バイアスのオン/オフへの切替は、当技術分野で既知のように極性の反転を構成しない。したがって、陽極の可逆性が、電極材料に固有であると言うことができる。

20

30

【0016】

酸化還元反応が、プロトン交換を含まなければならないので、陽極材料は、本明細書でさらに開示するように、水素可逆電極 (RHE) に対して、1.23 V を超え 1.8 V 未満の酸化還元電位を可能にしなければならない。バイアス電圧は、下で示すように 25 で測定される。

【0017】

したがって、いくつかの実施形態によれば、本明細書で説明される系は、2つ以上のセルであって、それぞれが水溶液を保持するように構成され、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含み、陰極は、これによって水素ガスおよび水酸化物イオンを生成するために印加された電気バイアスにตอบสนองして水溶液内の水の還元に影響するように構成され、陽極は、酸素ガスを生成するために、水酸化物イオンの存在の下で酸化を可逆に受け、バイアスの不在の下で還元を可逆に受けることができる、2つ以上のセルと、所定の動作パターンに従って2つ以上のセルを動作させるように構成された制御ユニットと、を含む。

40

【0018】

本明細書で説明するように、陽極の材料は、本発明のセルのうちの任意の1つまたは複数内で、酸化されないもしくは還元された状態、酸化された状態、還元された状態、または中間状態(たとえば、部分的に酸化され、部分的に還元された状態)で提示され得る。酸化された状態または部分的に酸化された状態では、陽極電極は、酸素ガスを生成するために、バイアスの不在の下で還元を受けることができる。

50

【0019】

理論に拘束されることを望まずに、本発明の系での水素ガスおよび酸素ガスを生成する過程を、次のように幅広く説明することができる。

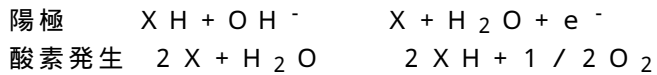
- 電気分解による水の還元が、水素ガスおよび水酸化物イオンを生成し、
- 水酸化物イオンの酸化が、陽極チャージを介して酸素ガスおよび水を生成し、
- 水消費および酸素生成による陽極再生成。

【0020】

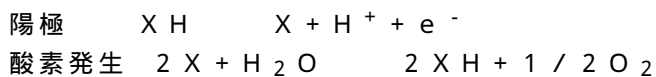
一般的に言って、陽極での反応のシーケンスを、次の図式によって表すことができ、ここで、Xは、本明細書で開示される金属または任意の電極材料を表す。

【0021】

塩基性環境で、

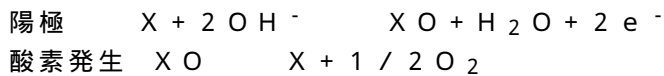


酸性環境で、

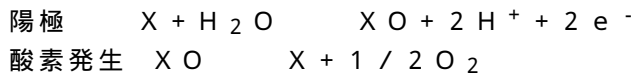


または

塩基性環境で、

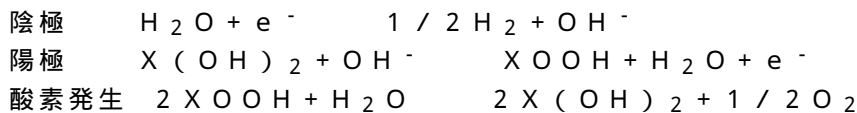


酸性環境で、



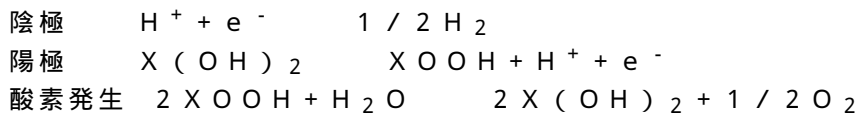
【0022】

塩基性溶液すなわち $pH > 7$ での反応の完全なシーケンスを、以下の図式によって表すことができ、ここで、Xは、Niなどの金属を表す。



【0023】

しかし、酸性溶液すなわち $pH < 7$ での反応の完全なシーケンスを、次の図式によって表すことができ、ここで、Xは、Niなどの金属を表す。



【0024】

陽極の材料を、たとえば、同様の形で、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、ピスマス、ロジウム、その他の酸化物および水酸化物から選択することができる。いくつかの実施形態で、陰極の材料および陽極の材料は、異なる。いくつかの実施形態で、両方の電極の材料は、Cdではないか、またはCdを含まない。

【0025】

いくつかの実施形態で、陽極は、水酸化ニッケル ($Ni(OH)_2$) を含み、またはこれからなる。いくつかの実施形態で、水酸化ニッケル電極は、水酸化物イオン（および印加されたバイアス）の存在の下で、オキシ水酸化ニッケルの酸化 ($NiOOH$) への酸化を可逆的に受けることができる。

【0026】

いくつかの実施形態で、陽極電極は、本発明の2つ以上のセル内で、酸化されない状態 ($Ni(OH)_2$)、酸化された状態 ($NiOOH$)、または任意の中間状態（たとえば、部分的に酸化された状態）で存在することができる。

【0027】

10

20

30

40

50

酸化された陽極（すなわち、オキシ水酸化ニッケル）は、酸素ガスを生成するために電気バイアスの不在の下で水酸化ニッケルへの還元（陽極再生）を受け、水を生成するために電気バイアスの存在の下で酸化（陽極チャージ）を受けるように構成される。

【0028】

いくつかの実施形態で、本発明の系は、水素ガスを生成するように適合され、またはこれに使用され得る。

【0029】

いくつかの実施形態で、本系は、水素ガスおよび酸素ガスを生成するように適合され、またはこれに使用され得る。

【0030】

いくつかの実施形態で、本系は、酸素ガスを生成するように適合され、またはこれに使用され得る。

【0031】

本明細書で開示されるように、酸素ガスは、水素ガスの生成の後に生成され得、ここで、水溶液は、陽極を酸化できる少なくとも1つの活性種、たとえば水酸化物イオンを含み、あるいは、酸素ガスは、系内のセルのうちの少なくとも1つがすでに酸化された陽極または部分的に酸化された陽極を利用する場合に、直接に生成され得る。したがって、そのような実施形態によれば、系は、2つ以上のセルであって、それぞれが水溶液を保持し、陰極および酸化された陽極または部分的に酸化された陽極を有するように構成された電極アセンブリを含み、酸化された陽極は、酸素ガスを生成するために電気バイアスの不在の下で還元を受けるように構成される、2つ以上のセルと、所定の動作パターンに従って2つ以上のセルを動作させるように構成された制御ユニットとを含むことができる。

【0032】

酸化されない陽極電極が使用される場合、または電極が十分には酸化されない場合には、水溶液は、陽極を酸化することのできる少なくとも1つの活性種、たとえば水酸化物イオンをさらに含むことができる。

【0033】

電気バイアス、印加されるバイアス、または系バイアスは、本発明の系内の2つ以上のセルの各セル内の各電極アセンブリ内で確立される、印加される電圧、直流、または交流を指す。電気バイアスは、系動作に必要であり、セル内の電極アセンブリ内で、陰極と陽極との間で測定される。

【0034】

理解されるように、各セルは、少なくとも1つの電極アセンブリを備え、各アセンブリは、陽極および陰極を含む。各電極アセンブリ内の電気バイアスは、1.23Vから2.2Vまでである。系バイアスまたはセル・バイアスは、セル/系の構成に依存する。セルが、単一の電極アセンブリを含む単極セルとして配置される場合に、バイアスを、1.23Vと2.2Vの間とすることができる。セルが、スタックされた配置すなわち、2つ以上の電極アセンブリを含む双極配置を有する場合に、スタック内のアセンブリのそれぞれは、1.23Vと2.2Vとの間のバイアスを有することができ、セル・バイアスが、セル内の電極アセンブリの個数に依存し得るようになっている。

【0035】

いくつかの実施形態では、印加される電気バイアスは、単一の電極アセンブリに関して、2.5Vで測定された時に少なくとも1.23Vである。いくつかの実施形態で、印加されるバイアスは、単一の電極アセンブリに関して、2.5Vで測定された時に、1.23Vと2.2Vとの間、1.23Vと2Vとの間、1.23Vと1.8Vとの間、1.23Vと1.6Vとの間、または1.23Vと1.5Vとの間とすることができる。

【0036】

いくつかの実施形態で、電気バイアスは、オプションでたとえば電圧を監視するために構成された、基準電極である追加電極に関して測定される。基準電極の非限定的な例は、標準水素電極（SHE）、標準水素電極（NHE）、可逆水素電極（RHE）、飽和カロ

10

20

30

40

50

メル電極 (SCE)、Copper - copper (II) sulfate electrode (CSE)、塩化銀電極、パラジウム - 水素電極、Dynamic hydrogen electrode (DHE)、Mercury - mercurous sulfate electrode (MSE)、および水銀 - 酸化水銀 (Hg / HgO) を含む。
【0037】

酸素ガスが電気バイアスの不在の下で生成される時に、E-TACセルは、オフに切り替えられ、または、電圧検出デバイスもしくは電流検出デバイスの検出限界より低い電圧または直流の下で動作する。いくつかの実施形態で、電気バイアスの不在は、1.23V未満の任意のバイアスまたは1.23Vまでの任意の値である（単極配置を参照して記され、対応して上で双極配置に関して定義される）。

10

【0038】

いくつかの実施形態で、本系は、熱源または熱交換機をさらに含む。熱源および/または熱交換機は、系の少なくとも1つの構成要素内で測定される系温度、たとえば、系温度、セル温度、電極温度、または溶液温度をセットするのに使用される。理論に拘束されることを望まずに、酸素ガスの生成が、陽極および/または水溶液の温度を上げることによって誘導されまたは増やされることが示唆される。したがって、陽極および/または水溶液の温度の上昇を使用して、酸素生成モードの下での酸素ガスの生成を制御または調整することができる。いくつかの実施形態で、系温度は、室温である。いくつかの他の実施形態で、系温度は、少なくとも50、時には少なくとも60、時には少なくとも70、時には少なくとも80、時には少なくとも95、時には50と95との間、または時には60と95との間である。

20

【0039】

本明細書で説明される系は、系の要求される機能（たとえば、水素の連続需要または水素の一時的需要）と一致する系の同期化を可能にする制御系を含む。制御ユニットは、入力情報を受け取り、かつ/または出力情報を供給する処理ユニットを含む、系の構成要素である。制御ユニットは、2つ以上のセルのそれぞれにおよび/または系全体に物理的にまたはリモートに（たとえば無線で）接続され得る。制御ユニットは、コンピュータ可読命令を含むコンピュータなどの有形の媒体に接続可能とすることができ、本明細書で詳細に述べるように、オプションで事前に決定されたアルゴリズムに従って、入力を挿入し/受け取り、かつ/または出力を提示し/供給するのに使用され得る制御インターフェース（たとえば、パネル）をさらに含むことができる。

30

【0040】

例示的な制御ユニットの概略表現を、図1に示す。制御ユニット(10)は、データ入力構成要素(14)、データ出力構成要素(16)からデータを受け取るプロセッサ(12)と、1つまたは複数のメモリ構成要素(18)とを含む。系メモリを、プロセッサに結合することができる。制御ユニットが、系内のセルごとにおよび/または系全体に供給される入力データに基づいて系の動作を可能にすることに留意されたい。たとえば、入力データは、セル/系特徴自体に関する静的入力情報、ならびに、(i)動作の前に制御ユニットに供給され得、または(ii)系の動作中に変化し得る動的入力情報とすることができる。1つまたは複数のセンサ・ユニットをさらに含めることができ、センサ・ユニットは、セルのそれぞれの中に分散され、系全体のセルの機能またはグループを監視することができる。

40

【0041】

制御ユニットによって挿入され/受け取られるデータ入力情報は、系入力情報のうちの少なくとも1つであり、これを、系センサから直接に受け取るか、手作業で挿入することができる。そのような情報は、2つ以上のセルのそれぞれ、たとえば、2つ以上のセルのそれぞれの体積、電極に関する情報、たとえば陽極タイプ、陽極サイズ、陽極最大容量、陽極最大電圧、陽極再生成レート、陰極タイプ、陰極サイズ、陰極最大容量、陰極最大電圧、陰極チャージ・レート、陽極および陰極の寿命、水溶液に関する情報、たとえば溶液pH、溶液組成（オプションでその中に存在する電解液）、水質、貯蔵タンク容量、およ

50

び他に関するものとするができる。

【 0 0 4 2 】

その代わりにまたはそれに加えて制御ユニットによって挿入され / 受け取られ得る入力情報は、系の動作中に変化する可能性があり（動的情報）、セル / 系の動作または消費要素、電気使用のコスト、水素または酸素消費の速度に関係する外部パラメータに関係し得る入力情報であり、この情報は、さらに、印加されるバイアス、水素濃度、水素流量、酸素濃度、温度、圧力、pH、水溶液の流量、水素純度、酸素純度、特定のガスの需要に関する情報をさらに含むことができる。動的入力情報のそれぞれが、2つ以上のセルの各セル内で、セルのグループに関して（各グループは2つ以上のセルを含む）、ならびに / または本明細書で詳細に述べる系の構成要素および / もしくは系全体に関して、測定され得ることに留意されたい。

10

【 0 0 4 3 】

本明細書で詳細に述べるように、入力情報は、本明細書で動作パターンと示される、系の動作の出力パラメータを提供するのに使用される。動作パターンは、2つ以上のセル内のセルごとに、セルのグループに関して（各グループは2つ以上のセルを含む）、および / または系全体に対して独立に選択された出力パラメータの決定論的系列を指す。動作パターン内の出力パラメータは、系の全体的な動作を決定する。いくつかの実施形態で、動作パターンは、系の1つまたは複数の動作サイクルを可能にする。

【 0 0 4 4 】

動作パターンは、系内のセルごとのモード・セレクトと、セルごとおよび特定のセル内で選択されたモードごとの動作パラメータ・セレクトとのうちの少なくとも1つを含むことができる。動作パラメータ・セレクトの非限定的な例は、各セルの動作のタイミング（動作の開始時刻）、セルのそれぞれでの動作の持続時間（任意の時間単位で動作の開始時刻から測定された動作期間の長さ）、または各セルの温度を含む。いくつかの実施形態で、動作パターンは、セルまたはセルのグループごとに、（i）系内の2つ以上のセルのセルごとのモード・セレクト（すなわち、水素ガス生成モードまたは酸素ガス生成モード）、（ii）各セルの動作のタイミング（動作の開始時刻）（本明細書では「t」と示す）、および（iii）セルのそれぞれでの動作の持続時間（任意の時間単位で動作の開始時刻から測定された動作期間の長さ）（本明細書では「q」と示す）のうちの少なくとも1つを含む。了解されるように、系内の2つ以上のセルのそれぞれのセル・バイアスおよびオプションで温度は、水素生成モードおよび / または酸素生成モードを決定することができる。セルごとのモード・セレクトは、系内の2つ以上のセルの各セルの動作のモードを決定する。モード・セレクトは、バイナリ・モードで、たとえば、水素の生成（印加されたバイアス）に関して1、酸素生成（バイアスの不在）に関して0またはその逆で与えることができる。

20

30

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、セルまたはセルのグループごとに、（i）系内の2つ以上のセルのそれぞれのセル・バイアスまたは印加される電流（本明細書では「v」（または「i」と示す）、（ii）系内の2つ以上のセルのそれぞれの動作のタイミング（t）（動作の開始時刻）、および（iii）系内の2つ以上のセルのそれぞれでの動作の持続時間（q）（任意の時間単位で測定された動作期間の長さ）のうちの少なくとも1つを含む。了解されるように、系内の2つ以上のセルのそれぞれのセル・バイアスは、水素生成モードおよび / または酸素生成モードを決定することができる。

40

【 0 0 4 6 】

上で注記した3つのパラメータ（（i）から（iii））の組合せは、系が、複数のモードすなわち、（i）動作パターンが、酸素ガスがセル内で生産されるか否かとは独立に、水素ガスの生成を可能にする手段を含む、水素動作モード、（ii）動作パターンが、水素ガスがセル内で生産されるか否かとは独立に、酸素ガスの生成を可能にする手段を含む、酸素動作モード、および（iii）水素ガスと酸素ガスとの両方が異なるセル内で並列に、異なるセル内で順番に、および同一のセル内で順番に生産される、混合モードま

50

たは組合せモードのうちの1つで動作可能になることを可能にする。水素生成モードで動作するセルの個数および酸素生成モードで動作するセルの個数は、系の全体的な動作モード、たとえば、(i)水素動作モード、(ii)酸素動作モード、および(iii)混合モードまたは組合せモードを決定する。

【0047】

制御ユニットは、動作の開始の前(所定の動作パターン)、動作中(適合可能動作パターン)、または任意の時点、たとえば、需要の変化時または誤動作もしくは系動作の他の問題に出会う時に供給される動作パターンに従って系を動作させるように構成される。

【0048】

例示的な動作パターンは、任意の個数のセル、たとえばj個のセルを考慮に入れることができ、したがって、j個のセル内の各セルが動作させられる回数(本明細書では「動作サイクル」と定義)を表すj行(セルの個数)i列を有する数のマルチパラメータ行列として表現され得る。了解されるように、本明細書で説明する系は、2つ以上のセルを含み、したがって、jは、その最小値で、2つのセルを表す2にセットされる。

10

【0049】

パラメータの組合せ(j, i)を有する行列(X)の各メンバを、セル・バイアス、動作のタイミング、および動作の持続時間を含む変数の組合せによって定義することができる。行列の各メンバ内の追加のパラメータは、温度、圧力、電解液濃度、電解液流れ、循環ステップ、フラッシュ・ステップ、および他を含むことができる。

【0050】

したがって、各 X_{ji} を、(v, t, q)によって定義することができ、ここで、vはセル・バイアスを表し、tは動作のタイミング(所定の時刻「0」からの)を定義し、qは、動作の持続時間(「t」にセットされた時刻から測定された時間の長さ)を定義する。

20

【0051】

いくつかの実施形態で、各 X_{ji} を、(v, t, q, T)によって定義することができ、ここで、vはセル・バイアスを表し、tは動作のタイミングを定義し、qは動作の持続時間を定義し、Tは温度を定義する。系内の2つ以上のセルのそれぞれのセル・バイアスvは、各セルの動作モードを決定する。たとえば、しきいバイアスを超える、たとえば1.23Vを超えるセル・バイアスでは、水素ガスが生成され(水素生成モード)、しきい値未満、たとえば1.23V未満のセル・バイアスに関して、酸素ガスが生成される(酸素生成モード)。了解されるように、しきいバイアスは、系特性および配置に依存し、したがって、それ相応に調整され得る。

30

【0052】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、動作の同一のタイミングまたは異なるタイミングでの、同一のまたは異なる持続時間にわたる、オプションで同一のまたは異なる温度での、同一のバイアスを有する2つ以上のセルの動作を可能にする。

【0053】

いくつかの実施形態では、セル・バイアスを、動作モードwによって置換しまたはこれと組み合わせて使用することができ、動作モードwは、バイナリ・モードで、たとえば水素生成(印加されたバイアス)に関して1、酸素生成(バイアスの不在)に関して0、またはその逆で与えられ得る。

40

【0054】

動作の時刻「t」および動作の持続時間「q」は、それぞれ、オプションで所定のセットアップに従って、時間単位によって提供される。たとえば、tおよびqを、秒単位、分単位、および時間単位になるように独立に選択することができる。

【0055】

したがって、j個のセルの単一の動作に関して、動作パターンを、 $j \times 1$ 行列(すなわち、単一の(1)動作について1つの列を有する行列)によって表現することができ、各行は、2つ以上のセルのそれぞれのセル・バイアス、動作のタイミング、および動作の持続時間を表す少なくとも3つの数値エントリによって表現される。本明細書で示されるセ

50

ル・バイアスは、セルのそれぞれの動作のモードを決定する。動作のタイミングおよび動作の持続時間は、動作のモードごとに同一にまたは異なって定義されてよい。同様に、セル・バイアス v または対応するバイナリ・モード情報 w は、2つ以上のセルのそれぞれについて同一でも異なってもよい。マルチパラメータ行列では、動作のタイミング t および持続時間の時間 q は、その動作のモード（すなわち、水素生成または酸素生成）にかかわらず値として提供されるが、明瞭さのために、本明細書の説明によれば、水素生成モードで動作するセルに関して、動作のタイミングおよび動作の持続時間は、 (t_n, q_n) と示されるが、酸素生成モードで動作するセルに関して、動作のタイミングおよび動作の持続時間は、 (t_m, q_m) と示される。したがって、各動作パターンを、 j 個のセルまたはセルのグループのセルごとまたは系全体に関して時点の組合せ（ t および q ）によって定義することができる。

10

【0056】

j 個のセルを含む例示的な系で、 t_n は、セルのそれぞれにおいて水素生成で動作する（たとえば、しきい値を超えるセル・バイアス）セルの動作のタイミングの特性を表す時点のアレイを定義し、 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ のそれぞれが、本質的に同一または異なるように独立に選択されるようになっている。酸素生成モードで動作する系内のセルに関して、酸素を生成するセルのそれぞれの t_n 値が0として提供され、逆も同様であることに留意されたい。用語「本質的に同一」は、本明細書で使用される時に、1%と50%との間の値の変動を包含する。

【0057】

本明細書で説明する系は、酸素ガスが系内で生産されるか否かとは独立に、水素ガスの生成のために、すなわち、水素動作モードで動作可能とすることができる。

20

【0058】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ の少なくとも1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）が存在し（たとえば、水素ガスが生成される）、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。いくつかの他の実施形態では、動作パターンは、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ の少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）が存在し（たとえば、水素ガスが生成される）、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間（ q_n ）のそれぞれは、お互いとは独立に選択され、お互いに関して同一であっても異なってもよい。

30

【0059】

上記パラメータのそれぞれを操作することによって、系を、水素ガス生成または酸素ガス生成の分離モードまたは水素ガス生成の連続モードで動作するように調整することができる。水素ガス生成の分離モードは、2つ以上のセルのうちの50%超が水素生成モードで動作するという条件の下で達成できる。たとえば、一時に4つのセルが動作する系（すなわち、 4×1 の次元を有する行列 X ）について、動作パターンは、次の表現を有することができる。

【数1】

40

1.48, 3, 100
 1.48, 3, 100
 1.48, 3, 100
 1.48, 3, 100

10

【0060】

$V = 1.23V$ のしきい値のそのような動作パターンは、時刻「0」から $t = 3$ 秒（または分もしくは時間）に開始して、4つすべてのセルを同時に水素モードで（ v はしきい値を超える）動作させるように系を調整し、各セルは、 $q = 100$ 秒（または分もしくは時間）にわたって動作させられる。

【0061】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ の少なくとも1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）が存在し（水素ガスが生成される）、異なるように系が動作することを可能にする。いくつかの他の実施形態では、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ の少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）が存在し（水素ガスが生成される）、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間（ q_n ）のそれぞれは、お互いから独立に選択され、お互いとも異なってもよい。

20

【0062】

$t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ および $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ が、以下のうちの少なくとも1つを可能にするように決定される（事前に決定されまたは動作中に）ことに留意されたい。

- 水素ガスの生成は、水素生成モードで動作する2つ以上のセルで同一のタイミング（同様の t_n ）に開始し、2つ以上のセルの各セルで同一のまたは異なる持続時間にわたり、または、

30

- 水素ガスの生成は、水素生成モードで動作する2つ以上のセルで異なる時刻（異なる t_n ）に開始し、2つ以上のセルの各セルで同一のまたは異なる持続時間にわたる。

【0063】

したがって、たとえば、2つ以上のセルは、本質的に同一の t_n に開始し、異なる持続時間（すなわち、異なる q_{ns} ）にわたって動作する。

【0064】

代替案では、2つ以上のセルは、異なる t_n に開始し、同一のまたは異なる持続時間（すなわち、異なる q_{ns} ）にわたって動作する。この動作は、水素生成モードで動作するセルが、異なるタイミングで水素生成を開始するが、水素生成を同時に停止することを可能にする。

40

【0065】

たとえば、一時に3つのセルが動作する系（すなわち、 3×1 の次元を有する行列 X ）に関して、動作パターンは、水素ガスの分離生成を可能にする以下の表現を有することができる。

【数2】

50

1.48, 3, 100
 1.48, 7, 96
 1.48, 1, 90

10

【0066】

本明細書で説明される系は、水素ガスが系内で生産されるかどうかとは独立に、酸素ガスの生成のために、すなわち、酸素動作モードで動作可能とすることができる。いくつかの実施形態で、動作パターンは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の少なくとも1%、2%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。いくつかの他の実施形態では、動作モードは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。

20

【0067】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の少なくとも1%、2%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。いくつかの他の実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。

30

【0068】

動作の持続時間(q_m)のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

【0069】

本明細書で説明する系は、水素ガスと酸素ガスとの両方の同時の生成のために、すなわち、水素動作モードおよび酸素動作モードで動作可能とすることができる。明瞭さのために、各動作モードが、系の2つ以上のセルからの異なるセル(1つまたは複数)内で同時に動作させられることに留意されたい。

40

【0070】

いくつかの実施形態では、動作モードは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が存在し(水素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にするが、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、または0が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間(q_n)は、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間(q_m)のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一で

50

あっても異なってもよい。

【0071】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、またはそれぞれ (100 %) が存在し (たとえば、水素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にするが、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも 95 %、90 %、85 %、80 %、75 %、70 %、65 %、60 %、50 %、40 %、30 %、20 %、10 %、または 0 が存在し (たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

10

【0072】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、またはそれぞれ (100 %) が存在し (たとえば、水素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも 95 %、90 %、85 %、80 %、75 %、70 %、65 %、60 %、50 %、40 %、30 %、20 %、10 %、または 0 が存在し (たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、 t_n ごとに同一になるように選択される。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、 t_m ごとに同一になるように選択される。

20

【0073】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、またはそれぞれ (100 %) が存在し (たとえば、水素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の少なくとも 50 %、40 %、30 %、20 %、10 %、または 0 が存在し (たとえば、酸素ガスが生成され)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

30

【0074】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、またはそれぞれ (100 %) が存在し (たとえば、水素ガスが生成され)、異なるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも 50 %、40 %、30 %、20 %、10 % が存在し (たとえば、酸素ガスが生成され)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

40

【0075】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、またはそれぞれ (100 %) が存在し (たとえば、水素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも 50 %、40 %、30 %、20 %、10 % が存在し (たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、 t_n ごとに同一になるように選択される。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、 t_m ごとに同一になるように選択される。

【0076】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも 5

50

0%、60%、70%、80%、または90%が存在し(たとえば、水素ガスが生成される)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも50%、40%、30%、20%、または10%が存在し(たとえば、酸素ガスが生成され)、本質的に同一になるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

【0077】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも50%、60%、70%、80%、または90%が存在し(たとえば、水素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも50%、40%、30%、20%、または10%が存在し(たとえば、酸素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_n ごとに同一であっても異なってもよい。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、お互いから独立に選択され、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。

10

【0078】

いくつかの実施形態では、動作パターンは、時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} の少なくとも50%、60%、70%、80%、または90%が存在し(たとえば、水素ガスが生成される)、異なるように系が動作することを可能にし、残りのセルは、時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} の多くとも50%、40%、30%、20%、または10%が存在し(たとえば、酸素ガスが生成され)、異なるように系が動作することを可能にする。動作の持続時間 (q_n) のそれぞれは、 t_n ごとに同一になるように選択される。動作の持続時間 (q_m) のそれぞれは、 t_m ごとに同一になるように選択される。

20

【0079】

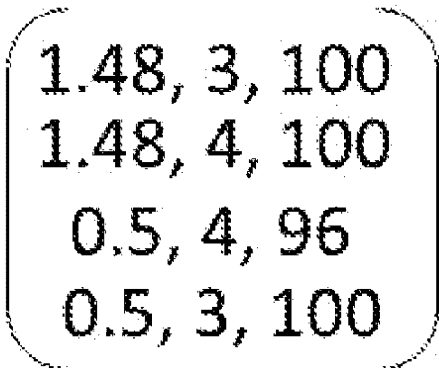
本質的に同一である時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} または t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} に言及する時には、最も後の時点が、持続時間の短縮された値以内に始まることを理解されたい。

【0080】

たとえば、一時に動作させられる4つのセルを有する系(すなわち、行列Xは、1列行列である 4×1 の次元を有する)に関して、動作パターンは、以下の表現を有することができる。

30

【数3】



40

【0081】

$v = 1, 2, 3$ Vのしきい値に関するそのような動作パターンは、
 セル1 時刻「0」から $t = 3$ 秒(または分もしくは時間)に開始し、100秒(または分もしくは時間)の持続時間にわたって水素ガスを生成する(v はしきい値を超える)
 セル2 時刻「0」から $t = 4$ 秒(または分もしくは時間)に開始し、100秒(または分もしくは時間)の持続時間にわたって水素ガスを生成する(v はしきい値を超える)

50

セル3 時刻「0」から $t = 4$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、96秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である）

セル4 時刻「0」から $t = 3$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である）ように動作するように系を調整する。

【0082】

時点 t_n および / または時点 t_m が繰り返される回数すなわち、水素生成および / または酸素生成の過程が開始される回数を、本明細書では動作サイクル (i) と呼ぶ。この用語は、ガスが系内で生成される回数を定義する整数として提示され得る。

【0083】

単純さのために、水素ガスおよび酸素ガスが同時に生成される系では、動作サイクル (i) は、時点 t_n が繰り返される回数を指す。言い換えると、動作サイクル (i) は、バイアスが印加され、水素ガスの生成を可能にする回数を表す。動作パターンは、時点 t_n が i 回繰り返される、すなわち、系が i 個の動作サイクルを有することを可能にする。

【0084】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、動作のタイミング t_{n1}, \dots, t_{nj} のそれぞれが、持続時間 q_n に関するものになることを可能にする。持続時間は、2つの連続する動作サイクルの間で任意の時間期間と同一または異なるものとするのできる持続時間のアレイ $q_1 \dots q_j$ によって表すことができる。動作パターンは、動作の持続時間 $q_1 \dots q_j$ のそれぞれを独立に選択することを可能にする。

【0085】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、動作の持続時間 $q_1 \dots q_j$ の少なくとも35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)が同一になることを可能にする手段を含む。

【0086】

いくつかの実施形態で、動作パターンは、同様の形で、動作のタイミング t_{m1}, \dots, t_{mj} が、持続時間 q_m に関するものになることを可能にする。

【0087】

水素ガスの連続生成は、同一セル内の順次動作サイクルで水素ガスの生成と酸素ガスの生成とを交番させることを介して可能である。たとえば、4つのセルを有し ($j = 4$)、2回動作する ($i = 2$) 系に関して、動作パターンは、 4×2 行列の次の表現を有することができる。

【数4】

1.48, 3, 100	0.5, 105, 100
1.48, 4, 100	0.6, 105, 120
0.5, 4, 96	1.5, 104, 150
0.5, 3, 100	1.5, 104, 100

【0088】

上の例示的なオプションでは、 $v = 1.23V$ のしきい値の動作パターンは、次のように動作するように系を調整する。

【0089】

第1の動作サイクル ($i = 1$)

セル1 時刻「0」から $t = 3$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって水素ガスを生成する（ v はしきい値を超える）

セル2 時刻「0」から $t = 4$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって水素ガスを生成する（ v はしきい値を超える）

10

20

30

40

50

セル3 時刻「0」から $t = 4$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、96秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である）

セル4 時刻「0」から $t = 3$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である）
【0090】

第2の動作サイクル（ $i = 2$ ）

セル1 時刻「0」から $t = 105$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である） この生成中に、陽極が再生成される

セル2 時刻「0」から $t = 105$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、120秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって酸素ガスを生成する（ v はしきい値未満である） この生成中に、陽極が再生成される

セル3 時刻「0」から $t = 104$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、150秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって水素ガスを生成する（ v はしきい値を超える）

セル4 時刻「0」から $t = 104$ 秒（または分もしくは時間）に開始し、100秒（または分もしくは時間）の持続時間にわたって水素ガスを生成する（ v はしきい値を超える）

【0091】

了解されるように、そのような動作パターンを、許可される変更を伴って何回も繰り返すことができる。

【0092】

動作が同一の形でもう一度繰り返される場合には、そのような動作を、 I 回繰り返すことができる。

【0093】

水素ガスの連続生成中に、 $i = 1$ で水素生成モードで動作するセルの少なくとも一部は、 $i = 3$ での水素ガスの生成を可能にするために $i = 2$ で再生成され、 $i = 4$ で再生成され、以下同様である。

【0094】

$i = 3$ での動作が $i = 1$ での動作と同一であり、 $i = 4$ での動作が $i = 2$ での動作と同一であるいくつかの実施形態では、 $i = 2$ である。

【0095】

したがって、いくつかの実施形態によれば、水素ガスの連続生成中に、水素を生成するセルの個数が、少なくとも酸素を生成するセルの個数である場合に、系の最適動作が得られる。

【0096】

いくつかの実施形態で、連続モードは、第1の動作サイクルでの、少なくとも2つのセルの少なくとも異なるセルでの酸素ガスの生成と並列の、少なくとも2つのセルのうちの少なくとも1つでの水素ガスの生成と、第2の動作サイクルでの、少なくとも2つのセルのうちの少なくとも1つでの水素ガスの生成とを含み、酸素ガスは、第1の動作サイクルで水素ガスが生成される少なくとも2つのセルの少なくとも1つのセルでの酸素ガスの生成と並列に第1の動作サイクルで生成された。

【0097】

本明細書で説明する系の実施形態を、図2に示す。系(20)は、この特定の実施形態では、2つのE-TACセル(30、40)を含むが、3つ以上のそのようなセルを含むことができる。この系は、パイプ・アセンブリ(50)、水溶液を保持する少なくとも1つの液体リザーバ(60)をさらに含み、液体リザーバ(60)は、系全体に共通とすることができ、気液分離器(70)および(80)に溶液を供給することができる。気液分離器(70)および(80)は、水素ガスまたは酸素ガスのいずれかを含む別個の電解液リザーバを提供する。気液分離器(70)および(80)は、動作モードに従って、セル

10

20

30

40

50

に溶液を供給しまたはセルから溶液を受け取る。気液分離器(70)および(80)は、発生気体が水溶媒質から分離され、ガス・リザーバ(図示せず)に配送されるように提供される。系に関連する制御ユニット(10)が、図1で例示的に説明されている。2つのセル(30、40)のそれぞれは、少なくとも1つの入口(32、34および42、44)と、少なくとも1つの出口(それぞれ36、38および46、48)とを含む。

【0098】

さらに、気液分離器(70)および(80)に対して、本明細書で説明する系は、追加の分離器を含むことができる。図2Bに、追加のデミキシング分離器(demixing separator)(190)を含む、本明細書で説明する系の例を示す。系(120)は、この特定の実施形態では2つのE-TACセル(130、140)を含むが、3つ以上のそのようなセル、図2Aに関連して説明したパイプ・アセンブリ(500)ならびに気液分離器(170)および(180)を含むことができる。パイプ・アセンブリ(500、図2Bに図示)は、それぞれ気液分離器(170、180、190)に接続された3つの別個のパイピング・サブアセンブリ(501、502、503)を含む。この実施形態による系は、デミキシング分離器(190)を含む。気液分離器(170、180、190)は、酸素(170)、水素(180)、または両方の小さい残渣(190)のいずれかを含む別個の電解液リザーバを提供する。電解液温度は、水素気液分離器(180)に関して60未満、酸素気液分離器に関して60超に維持される。デミキシング分離器(190)は、40と70との間の温度に維持される。そのような温度が、相対的に低く、したがって、(i)水素ガスの生成と酸素ガスの生成との間に2つ以上のセルをフラッシュすることによって水素と酸素との混合を防ぐこと、(ii)水素ガス生成に必要な電解液がセルに移される前に酸素ガスの生成を終了すること、および(iii)スイッチング熱損失を減らす蓄熱を提供することのうちの少なくとも1つが可能である。

【0099】

系に関連する制御ユニット(10)が、図1で例示的に説明されている。2つのセル(130、140)のそれぞれは、少なくとも1つの入口(132および142)と、少なくとも1つの出口(それぞれ136および146)とを含む。

【0100】

本明細書で説明するように、2つ以上のセルのそれぞれは、任意の形状を有することができるまたは特定の形状および構造に構成され得る陽極電極および陰極電極を含む電極アセンブリを含む。

【0101】

本明細書で説明するように、2つ以上のセルのそれぞれは、水素ガスの生成のためにバイアス(電圧、電力)を供給し、ガス生成に必要な電解液が電極アセンブリに流れることを可能にするように設計され得る。いくつかの実施形態で、電圧を、セルの両側/両端の接続を介して電極アセンブリに伝導することができる。図2Cは、E-TACセル(200)の例を示す。上端または下端の陽極電極(220)接続および陰極電極(240)接続を含む。

【0102】

いくつかの実施形態では、陽極電極または陰極電極のうちの少なくとも1つは、平坦な形状を有し、一緒に組み立てられる。図2Dおよび図2Eは、上接点に接続された陽極電極および下接点に接続された陰極電極またはその逆を有する電極アセンブリの例を示す。

【0103】

いくつかの実施形態では、陽極電極および陰極電極のうちの少なくとも1つは、圧延電極に組み立てられ、電極アセンブリは、陽極電極、陰極電極、およびオプションで一緒に圧延される少なくとも1つの非導電セパレータを含む。図2Fは、セル内の圧延電極アセンブリの例を示す。

【0104】

本発明の実施形態による系は、2つ以上のE-TACセルであって、各セルは、水溶液を保持するように構成され、少なくとも1つの入口と、少なくとも1つの出口と、液体連

通チャンネルを含むパイプ・アセンブリと、熱い電解液を保持するように構成された酸素液気分離器／液体リザーバからE-TACセルのそれぞれへの水溶液の流れを可能にするように構成されたパイプとを含む、2つ以上のE-TACセルと、冷たい電解液を保持するように構成された水素液気分離器／液体リザーバからE-TACセルへの水溶液の流れを可能にする、液体連通チャンネル、パイプと、を含む。水素液気分離器および／またはE-TACセルのそれぞれから水素ガスを保持するガス・リザーバへの水素ガスの流れを可能にするように構成されたガス連通チャンネル、パイプと、酸素液気分離器および／またはE-TACセルのそれぞれから酸素ガスを保持するガス・リザーバへの酸素ガスの流れを可能にするように構成されたガス連通チャンネル、パイプとをも含めることができる。

【0105】

2つ以上のセルのそれぞれに出入りする流れ（たとえば、流れの方向および流量（速度）を含む）は、本明細書では集合的に循環パターンと示される。

【0106】

系内の水溶液の循環およびガスの循環を可能にするように構成された少なくとも1つの入口および少なくとも1つの出口。2つ以上のセルのそれぞれに出入りする流れ（たとえば、流れの方向および流量（速度）を含む）は、本明細書では集合的に循環パターンと示される。

【0107】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの入口は、水溶液を2つ以上のセルに受けるためのものであり、少なくとも1つの出口は、水溶液および／またはガスを2つ以上のセルから排出するためのものである。

【0108】

水溶液は、水の電気分解での使用に適する任意の水溶液である。いくつかの実施形態で、水溶液は、電解質溶液であり、金属電解液を含む。いくつかの実施形態で、電解液は、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、もしくはBa、またはその塩もしくは水酸化物から選択される。いくつかの実施形態で、金属は、アルカリ金属である。いくつかの実施形態で、電解液は、金属水酸化物を含む。いくつかの実施形態で、金属水酸化物は、NaOHまたはKOHである。いくつかの実施形態で、金属水酸化物電解液は、KOHである。いくつかの実施形態で、水溶液は、炭酸塩／重炭酸塩緩衝電解液である。いくつかの実施形態で、水溶液は、7を超える、オプションで少なくとも8の、オプションで少なくとも9の、オプションで少なくとも10の、オプションで少なくとも11の、オプションで少なくとも12の、オプションで少なくとも13の、オプションで少なくとも14の、pHによって特徴を表される。いくつかの実施形態で、水溶液は、酸性溶液である。

【0109】

いくつかの実施形態で、循環パターンを、2つ以上のコンパートメントのそれぞれへの水溶液の流れとすることができる。いくつかの実施形態で、循環パターンを、2つ以上のコンパートメントのそれぞれからのガスの流れとすることができる。了解されるように、循環パターンは、2つ以上のセル内のセルのそれぞれについて独立に定義される。いくつかの実施形態で、循環パターンは、酸素生成を増やすために、2つ以上のセルのうちの少なくとも1つのセルへの熱い電解液の循環を可能にする。

【0110】

いくつかの態様によれば、本発明は、水素ガスを生成する方法であって、各セルが水溶液を含み、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する電極アセンブリを含む2つ以上の電気化学熱活性化化学セル（E-TACセル）を含む系において、

水の還元に影響し、水素ガスを生成するために第1の時点に前記2つ以上のセルのうちの少なくとも2つで電気バイアスを印加することと、

水の還元に影響し、水素ガスを生成するために異なる時点に前記2つ以上のセルのうちの少なくとも別のセル内に電気バイアスを印加することと

を含み、この方法は、所定の動作パターンに従って動作可能である、方法を提供する。

【0111】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態によれば、異なる時点は、第 1 の時点より前、後、またはこれと同一である。

【 0 1 1 2 】

いくつかの実施形態では、この方法は、水素の連続生成を含む。

【 0 1 1 3 】

いくつかの他の態様によれば、本発明は、

水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する方法であって、

各セルが水溶液を含み、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する電極アセンブリを含む 2 つ以上の電気化学熱活性化化学セル (E - T A C セル) を含む系において、

- その中で水素ガスを生成するために 2 つ以上のセルのうちの少なくとも 2 つに電気バイアスを印加することと

- 酸素ガスの生成を誘導するために少なくとも 2 つ以上のセルのうちの 1 つまたは複数内のバイアスを停止することと

を含み、方法は、所定の動作パターンに従って動作可能である

方法を提供する。

【 0 1 1 4 】

いくつかの実施形態では、この方法は、

- 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、第 1 の時点に前記 2 つ以上のセルのうちの少なくとも 1 つで電気バイアスを印加することと、

- 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために前記 2 つ以上のセルの少なくとも別のセル内で第 2 の時に電気バイアスを印加しながら、酸素ガスを生成するために陽極電極を可逆に酸化するために前記 2 つ以上のセルの前記 1 つで第 2 の時点にバイアスを停止することであって、第 2 の時点は、第 1 の時点より後である、停止することと

を含む。

【 0 1 1 5 】

いくつかの実施形態で、この方法は、少なくとも 2 つの動作サイクルを含み、各動作サイクルは、水素ガスの生成および酸素ガスの生成を含み、各ガスは異なるセルで生成される。

【 0 1 1 6 】

いくつかの実施形態で、この方法は、水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、前記 2 つ以上のセルの前記 1 つで第 3 の時に電気バイアスを印加しながら、酸素ガスを生成するために陽極電極を可逆に酸化するために前記 2 つ以上のセルの前記少なくとも別の 1 つで第 3 の時にバイアスを停止することであって、第 3 の時点は、第 2 の時点より後である、停止することをさらに含み、セルのそれぞれは、水素ガスおよび/または酸素ガスの生成を可能にするために、所定の動作パターンに従って動作するように構成される。

【 0 1 1 7 】

いくつかの他の態様によれば、本発明は、水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する方法であって、

- それぞれ水溶液を含み、それぞれ陰極電極および陽極電極を有する電極アセンブリを含む j 個の E - T A C セルを含む系において、

- これによってその中に水素ガスを生成するために、 j 個のセルの少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、35 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、または 100 % に電気バイアスを印加することであって、方法は、所定の動作パターンに従って動作可能である、印加すること

を含む方法を提供する。

【 0 1 1 8 】

いくつかの実施形態によれば、この方法は、持続時間 q_{n1} 、 q_{n2} ... q_{nj} の間に、水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、本質的に同一の時点 (動作のタイミング) t_{n1} 、 t_{n2} ... t_{nj} に j 個のセルの少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、35 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、または 100 % で電気バ

10

20

30

40

50

イアス（セル・バイアス）を印加することを含む。

【0119】

いくつかの実施形態によれば、この方法は、持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間に、水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、異なる時点（動作のタイミング） t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} に、 j 個のセルの少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、または100%で電気バイアス（セル・バイアス）を印加することを含む。

【0120】

そのような実施形態によれば、この方法は、水素ガスを生成するための、持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間の、水の還元に影響し、水素ガスを生成するための、本質的に同一の時点（動作のタイミング） t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} での j 個のセルの少なくとも35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）でのバイアスの印加を含む。

10

【0121】

そのような実施形態によれば、この方法は、水素ガスを生成するための、同様のまたは異なる持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間の、水の還元に影響し、水素ガスを生成するための、異なる時点（動作のタイミング） t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} での、 j 個のセルの少なくとも35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）でのバイアスの印加を含む。

【0122】

そのような実施形態によれば、この方法は、水素ガスを生成するための、持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間の、水の還元に影響し、水素ガスを生成するための、本質的に同一の時点（動作のタイミング） t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} での、 j 個のセルの少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）でのバイアスの印加を含む。

20

【0123】

そのような実施形態によれば、この方法は、水素ガスを生成するための、持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間の、水の還元に影響し、水素ガスを生成するための、異なる時点（動作のタイミング） t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} での、 j 個のセルの少なくとも50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ（100%）でのバイアスの印加を含む。

30

【0124】

いくつかの実施形態で、持続時間は、 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} のそれぞれについて同一とすることができる。いくつかの他の実施形態で、持続時間は、 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} のそれぞれについて異なるように独立に選択され得る。

【0125】

いくつかの実施形態で、この方法は、持続時間 q_{m1} , q_{m2} ... q_{mj} の間に酸素が生成されるように、時点（動作のタイミング） t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} に、 j 個のセルの少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、または100%で電気バイアスを停止しまたは所定のしきい値未満の電気バイアスを印加することを含む。

40

【0126】

いくつかの実施形態で、動作のタイミング t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} は、 t_m ごとに同一であっても異なってもよい。いくつかの実施形態で、持続時間 q_{m1} , q_{m2} ... q_{mj} は、 q_m ごとに同一であっても異なってもよい。

【0127】

いくつかの実施形態で、この方法は、持続時間 q_{m1} , q_{m2} ... q_{mj} の間（時点 t_{n1} , t_{n2} ... t_{nj} （存在する場合）および時点 t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} （存在する場合）が本質的に等しい）に酸素が生成されるように、時点（動作のタイミング） t_{m1} , t_{m2} ... t_{mj} での j 個のセルの50%での電気バイアスの停止またはしきい値未満の電気バイアスの印加と平行に水素ガスを生成するために、持続時間 q_{n1} , q_{n2} ... q_{nj} の間の、水

50

の還元に影響し、水素ガスを生成するための、本質的に同一の時点（動作のタイミング） $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ での j 個のセルの50%でのバイアスの印加を含む。いくつかの実施形態で、この方法は、酸素ガスの生成を可能にするために、しきい値未満のバイアスが時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ に印加される j 個のセルの少なくとも50%に熱を印加することを含む。

【0128】

いくつかの実施形態では、この方法は、 i 個の動作サイクルに関して系を動作させることであって、動作サイクル1中に、持続時間 $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ の間に水素ガスが生成される時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ に j 個のセルの少なくとも50%でしきい値を超えるバイアスを印加することと、酸素が生成される持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ （時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ （存在する場合）および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ （存在する場合）は本質的に同一である）に j 個のセルの少なくとも50%でしきい値未満のバイアスを印加するかバイアスを停止することと、を含む、動作させることを含む。いくつかの実施形態では、この方法は、動作サイクル2中に、持続時間 $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ の間に水素ガスが生成される時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ に j 個のセルの少なくとも50%でしきい値を超えるバイアスを印加することと、しきい値を超えるバイアスの印加が、サイクル1でしきい値未満のバイアスが印加されたセルにサイクル2で印加されるように、酸素が生成される持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ （時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ （存在する場合）および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ （存在する場合）は本質的に等しい）あたりに j 個のセルの少なくとも50%でしきい値未満のバイアスを印加することと、を含む。

【0129】

いくつかの実施形態で、酸素ガスの生成を可能にするために、しきい値未満のバイアスが時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ のいずれかに適用される j 個のセルの少なくとも50%を加熱することを含む方法。

【0130】

いくつかの実施形態で、この方法は、シーケンスを複数回、連続的に、中断なしに繰り返すことを含む。

【0131】

いくつかの実施形態で、水素ガスを生成する方法は、

- ・冷たい電解質溶液を循環させることと、
- ・これによって水素を生成するために2つ以上のセルのうちの少なくとも1つで電気バイアスを印加することと、
- ・印加されたバイアスを閉じ、バイアスなしで冷たい電解液を循環させることと、
- ・冷たい電解液の循環を停止することと

を含む。

【0132】

いくつかの実施形態で、酸素ガスを生成する方法は、

- ・印加されたバイアスの不在の下で熱い電解質溶液を循環させることと、
- ・熱い電解質の循環を停止させることと

を含む。

【0133】

いくつかの実施形態によれば、この方法は、バイアスを停止した後に実行されるデミキシング・ステップをさらに含む。

【0134】

いくつかの実施形態で、デミキシング・ステップは、2つ以上のセルのうちの1つに電解質溶液または水を流すことを含む。いくつかの実施形態で、この方法は、2つ以上のセルのうちの1つに熱いおよび/または冷たい電解質溶液を流すことと、その後、不活性ガス（窒素など）を流すこととを含む。

【0135】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態で、デミキシング・ステップは、電気分解セルをフラッシュするために水を流すことを含む。

【0136】

いくつかの実施形態で、デミキシング・ステップは、水素ガスの生成に続き、

- ・冷たいリザーバへの電解液の循環と、
- ・オプションで、窒素放出を可能にすることと、
- ・熱い電解液フォーム 熱いリザーバ の循環と

を含む。

【0137】

いくつかの実施形態で、デミキシング・ステップは、酸素ガスの生成に続き、

- ・熱いリザーバへの電解液の循環と、
- ・オプションで、窒素放出を可能にすることと、
- ・冷たい電解液フォーム 冷たいリザーバ の循環と

を含む。

10

【0138】

本明細書で開示される主題をよりよく理解し、これを実際にどのようにして実行できるのかを例示するために、添付図面を参照して、非限定的な例としてのみ実施形態をこれから説明する。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】入力データ、出力データ、メモリ、およびプロセッサを含む、本明細書で説明される系の制御ユニットを示す概略表現である。

【図2A - 2F】本明細書で説明される系の例示的实施形態の概略表現（図2Aおよび図2B）および系のさまざまな構成要素すなわち、E-TAC（図2C）および電極アセンブリ（図2Dから図2F）を示す図である。

【図3】本明細書で開示されるE-TAC系の低いエネルギー消費を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0140】

非限定的な例

例1 電力消費

この実験は、E-TAC系のエネルギー消費を測定することを目的とした。

【0141】

この実験は、4つのE-TACサイクルのシーケンスを含んだ。各サイクル中に、図3に提示されているように、水素が、ポテンシostatによって供給される電気エネルギーを消費しながら電気化学的に生産された。

【0142】

4つのE-TACサイクル中に、43.4mlの純水素が、154.3mWh（39.5kWh/kg（3.55kWh/Nm³）と同等）のみを消費しながら生産された。電力消費は、印加された電圧および電流の積である。水素生産は、各サイクル中に転送された電荷と、水素電気化学反応（HER）とに従って計算される。

40



【0143】

この実験は、電気分解系に基づくE-TACの低いエネルギー（電力による）消費を実証する。

【0144】

例2 E-TAC過程の熱収支

下の表に、E-TAC過程の熱力学特性を要約する（Macdonald & Challengsworth, n.d.; Silverman, 1981年）。

50

【表 1】

	反応	ΔG (kJ/mol _{Hydrogen}) [電圧 (V)]	ΔH (kJ/mol _{Hydrogen}) [電圧 (V)]
ステップ 1 : 電気化学水素放出	$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NiOOH} + \text{H}_2$	274.7 [1.42]	301.1 [1.56]
ステップ 2 : 化学酸素発生	$2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2$	-37.6	-15.3
合計 : 水分解	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	237.2 [1.23]	285.8 [1.48]

【0145】

10

表に提示された熱力学データによれば、電気化学水素放出反応は、非自発的であり、1.56 V 未満のセル電圧に関して環境から熱を吸収する。その一方で、化学酸素発生反応は、自発的かつ発熱的であり、その環境に熱を解放する。したがって（反応熱力学だけを考慮すると）、低温水素放出相に関して、セル温度は、セル電圧が 1.56 V を超えない場合に動作に伴って低下し、高温酸素発生相に関して、セル温度は、発熱反応に起因して高まる。

【0146】

ステップ 1 : 電気化学水素生産

水素生成相の総エネルギー要件は、 $H = G + T - S$ によって与えられ、ここで、 H は、反応のエンタルピーであり、 G は、ギブズ自由エネルギーまたは電力要求であり、 $T - S = Q_{in}$ は、一定温度 T での熱要件である。 $T - S$ と等しい熱要件を、電氣的に供給することができ、この場合に、セル動作は断熱的である。したがって、水素生成相の断熱条件は、 $V_{cell} = 1.56 \text{ V}$ で達成される。1.56 V 未満では、系は吸熱的であり、環境から熱を吸収し、効果的に系を冷却する。セルを室温に保つためには、

20

【数 5】

$$\Delta Q = \Delta H - P_{electricity} =$$

$$(1.56 - V_{cell})(V) \times 2 \left(\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol } \text{H}_2} \right) \times 96485 \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) \times 1 \left(\frac{\text{J}}{\text{C} \times \text{V}} \right) \times 10^{-3} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right)$$

$$\Delta Q = (1.56 - V_{cell})(V) \times 192.97 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

$$\Delta Q @ 1.48 \text{ V} = (1.56 - 1.48) \times 192.97 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol Hydrogen}} \right) = 15.4 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

30

に従って熱を供給しなければならない。

【0147】

ステップ 2 : 化学酸素生産

酸素生成相は、発熱的であり、環境に熱を解放する。

【数 6】

$$\Delta Q = \Delta H = -15.3 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

40

【0148】

水およびオキシ水酸化ニッケルは、室温から処理温度（少なくとも 60 °C）に加熱されなければならないが、解放される熱は、25 °C で計算されたものと等しい。

【0149】

再生成反応の後に、酸素がセルから放出され、冷却して室温に戻し、水酸化ニッケルが、水素生産のために冷たい電解液に戻される。したがって、エンタルピー変化の合計は、2

50

5 での再生成反応エンタルピー変化 $H^{\circ} r x n = -15.3 \text{ kJ/mol } H_2$ と等しい。

【0150】

発熱的酸素生成によって解放される熱は、 $V_{cell} = 1.48 \text{ V}$ での吸熱的水素生産によって必要とされる熱と等しい。この結果は、 1.48 V が水分解の熱的中性電圧であることである。

【0151】

化学反応加熱に加えて、水供給の加熱をも考慮しなければならない（水は、酸素生産中に消費される）。水供給を90℃まで加熱する（酸素生成を促進するために）のに必要な熱を推定するために、以下の測定を行った。

1. 水が、室温（25℃）から90℃まで加熱された。
2. E-TACセルは隔離された（断熱過程）。

【0152】

反応によって消費された水にたくわえられたすべての熱が、 O_2 と共に逃げるので失われると仮定した。この失われた熱を、逃げる酸素ガスから熱を取り込む熱交換機を追加することによって再利用することができる。

【0153】

- 1 モルの水素を生産するために、1モルの水が25℃から90℃まで加熱される。

【数7】

$$C_p(\text{water, K}) = 52.928 + 47.614 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.238 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$$

$$Q = m \int_{298}^{373} C_p dT = 4.03 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

【0154】

この計算で使用されたすべての C_p は、Macdonald, Digby D (1993)に記載されている。Macdonald, Digby D., and Mark L. Challingsworth, 「Thermodynamics of Nickel-Cadmium and Nickel-Hydrogen Batteries」、Journal of the Electrochemical Society 140. 3 (1993年): 606 - 609頁。

【0155】

酸素生産ステップと水素生産ステップとの切替

化学反応によって消費され、解放される熱に加えて、E-TACの加熱および冷却をも考慮しなければならない。

【0156】

水素生産ステップと酸素生産ステップとの間の切替中のE-TACの加熱および冷却を推定するために、以下の測定を行った。

1. セルは、室温（25℃）から90℃まで加熱されまたは冷却された。
2. E-TACセルは、隔離された（断熱過程）。したがって、電極だけが温度を変化させる。
3. 陽極基板および陰極基板は、ニッケル・フォームであった。
4. 陽極は、ニッケル・フォーム対 $Ni(OH)_2$ のモル比が1:2である。これまでに製造された電極は、1:1比を有するが、1:2比が好ましく、手の届く範囲にある。

【0157】

1モルの水素を生産するために、2モルの $Ni(OH)_2$ が必要である。したがって、陽極および陰極では、一緒に、2モルのニッケルおよび2モルの $Ni(OH)_2$ が、切替中に加熱され、冷却された。

【数8】

10

20

30

40

50

$$C_p(\text{Ni, K}) = 26.07 \left(\frac{J}{\text{mol}} \right); C_p(\text{Ni(OH)}_2, \text{K}) = 92.33 \left(\frac{J}{\text{mol}} \right)$$

$$Q = m \int_{298}^{373} C_p dT = 2 \cdot 26.07 \cdot 65 + 2 \cdot 92.33 \cdot 65 = 15.4 \left(\frac{kJ}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

【 0 1 5 8 】

この計算で使用されたすべての C_p は、Macdonald, Digby D (1993) に記載されている。

【 0 1 5 9 】

E - T A C サイクル全体

反応熱力学と、水および電極の加熱および冷却を考慮すると、以下がわかった。

【 0 1 6 0 】

水素生産中に、反応は、

【数 9】

$$15.4 \left(\frac{kJ}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

10

20

を消費し、90 から 25 への電極の冷却は、約

【数 1 0】

$$15.4 \left(\frac{kJ}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

を解放する。したがって、水素生産は、熱的中性になると期待される。それでも、実用的条件の下で、このステップは、多少の加熱または冷却を必要とする可能性があるが、これは、動作電圧のわずかな変更または空冷によって簡単に達成され得る。

30

【 0 1 6 1 】

酸素生産中に、反応は、

【数 1 1】

$$15.3 \left(\frac{kJ}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

を解放し、90 から 25 への電極および水供給の加熱は、

【数 1 2】

40

$$19.4 \left(\frac{kJ}{\text{mol Hydrogen}} \right)$$

を消費する。したがって、生産されるモル水素にたくわえられる 284 kJ の 1.4% に過ぎない過剰な

【数 1 3】

50

4.1 $\left(\frac{kJ}{mol \text{ Hydrogen}} \right)$

を供給するために、多少の加熱が必要である。

以下に実施態様を記載する。

[1] 水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する電気化学系であって、
2つ以上の電気化学熱活性化化学 (E T A C) セルであって、それぞれが、水溶液を保持し、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成され、

10

前記2つ以上のE T A Cセルは、電気バイアスの存在の下で水素ガスを生成し、バイアスの不在の下で酸素ガスを生成するように構成される

2つ以上の電気化学熱活性化化学 (E T A C) セルと、
所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させるように構成された制御ユニットと
を含む系。

[2] 前記系は、
それぞれが、水溶液を保持し、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成された2つ以上のE T A Cセルであって、

20

前記陰極電極は、これによって水素ガスおよび水酸化物イオンを生成するために、印加された電気バイアスに応答して前記水溶液内の水の還元に影響するように構成され、

前記陽極電極は、酸素ガスを生成するために、水酸化物イオンの存在の下で酸化を可逆的に受け、バイアスの不在の下で還元を受けることができる

2つ以上のE T A Cセルと、
所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させるように構成された制御ユニットと

を含む、[1]に記載の系。

[3] 酸素ガスを生成する電気化学系であって、
2つ以上のE T A Cセルであって、それぞれが、オプションで水酸化物イオンを含む水溶液を保持し、少なくとも1つの電極アセンブリを含むように構成され、前記少なくとも1つの電極アセンブリは、陰極電極および陽極電極を含み、

30

前記陽極電極は、酸素ガスを生成するために、電気バイアスの不在の下で還元を受けるように構成される

2つ以上のE T A Cセルと、
所定の動作パターンに従って前記2つ以上のセルを動作させるように構成された制御ユニットと

を含む系。

[4] 熱源または熱交換機を含む、[1]から[3]のいずれかに記載の系。
[5] 前記所定の動作パターンは、前記系の1つまたは複数の動作サイクルを可能にする、[1]から[4]のいずれかに記載の系。

40

[6] 前記動作パターンは、前記2つ以上のセル内のセルごとに、モード・セクタおよび動作パラメータ・セクタのうちの少なくとも1つの形で出力を提供する、[1]から[5]のいずれかに記載の系。

[7] 前記動作パターンは、前記2つ以上のセルのそれぞれの、(i) 印加されるバイアス、(i i) 動作のタイミング、および(i i i) 動作の持続時間のうちの少なくとも1つを含む出力を提供する、[1]から[6]のいずれかに記載の系。

[8] 前記動作パターンは、前記2つ以上のセルのそれぞれの温度値をさらに提供する、[7]に記載の系。

[9] 水素ガス生成モード、酸素ガス生成モード、または連続水素ガス生成モードで

50

動作可能である、[1] から [8] のいずれかに記載の系。

[1 0] 前記連続モードは、第 1 の動作サイクルに、前記 2 つ以上のセルの少なくとも 1 つの異なるセルでの酸素ガスの生成と並列の、前記 2 つ以上のセルの少なくとも 1 つでの水素ガスの生成を含み、第 2 の動作サイクルに、前記 2 つ以上のセルの前記少なくとも 1 つでの酸素ガスの生成と並列の、前記 2 つ以上のセルの前記少なくとも 1 つの異なるセルでの水素ガスの生成を含む、[9] に記載の系。

[1 1] 前記動作パターンは、同一のバイアスでの、動作の同一のタイミングまたは動作の異なるタイミングでの、同一のまたは異なる持続時間の間の、オプションで同一のまたは異なる温度での、前記セルのうちの 2 つ以上の動作を可能にする、[1] から [1 0] のいずれかに記載の系。

10

[1 2] 前記 2 つ以上のセルは、分離され、本質的に流体連通または気体連通を有しない、[1] から [1 1] のいずれかに記載の系。

[1 3] 前記系内の前記水溶液の循環および前記ガスの循環を可能にするように構成された少なくとも 1 つの入口および少なくとも 1 つの出口をさらに含む、[1] から [1 2] のいずれかに記載の系。

[1 4] 前記少なくとも 1 つの入口は、前記 2 つ以上のセルに水溶液を受けるためのものであり、少なくとも 1 つの出口は、前記 2 つ以上のセルから水溶液および / またはガスを排出するためのものである、[1 3] に記載の系。

[1 5] 前記 2 つ以上のセルのうちの少なくとも 2 つは、区分されないセルである、[1] から [1 4] のいずれかに記載の系。

20

[1 6] 前記電極アセンブリは、単極アセンブリ、双極アセンブリ、フラット・アセンブリ、および圧延アセンブリから選択される、[1] から [1 5] のいずれかに記載の系。

[1 7] 少なくとも 1 つのリザーバを含む、[1] から [1 6] のいずれかに記載の系。

[1 8] 前記リザーバは、前記水溶液を含む、[1 7] に記載の系。

[1 9] 前記水溶液は、熱い電解質溶液または冷たい電解質溶液を含む、[1 8] に記載の系。

[2 0] 前記ガスを抽出するように構成された少なくとも 1 つの相分離器を含む、[1] から [1 9] のいずれかに記載の系。

30

[2 1] 前記少なくとも 1 つのリザーバと前記少なくとも 1 つの入口との間、ならびに / または前記少なくとも 1 つの出口から前記少なくとも 1 つのリザーバおよび / もしくは前記少なくとも 1 つの相分離器への前記水溶液の循環を可能にするように構成されたパイプ系を含む、[1] から [2 0] のいずれかに記載の系。

[2 2] 前記陰極は、ラネー・ニッケル、銅、グラファイト、または白金を含む、[1] から [2 1] のいずれかに記載の系。

[2 3] 前記少なくとも 1 つの電極アセンブリのそれぞれの前記陰極電極と前記陽極電極との間の前記印加される電気バイアスは、2.5 で測定される時に少なくとも 1.23 V である、[1] に記載の系。

[2 4] 前記印加されるバイアスは、2.5 で測定される時に 1.23 V と 1.8 V との間、2.5 で測定される時に 1.23 V と 1.6 V との間、または 2.5 で測定される時に 1.23 V と 1.5 V との間である、[2 3] に記載の系。

40

[2 5] 前記陰極電極は、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を含む、[1] から [2 4] のいずれかに記載の系。

[2 6] 前記水酸化ニッケルは、酸化によってオキシ水酸化ニッケルに変換される、[2 5] に記載の系。

[2 7] 水素ガスを生成する方法であって、

それぞれが水溶液を含み、陰極電極および陽極電極を有する電極アセンブリを含む 2 つ以上の電気化学熱活性化化学 (E-TAC) セルを含む系において、

- 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために第 1 の時点に前記 2 つ以上のセルのう

50

ちの少なくとも1つで電気バイアスを印加することと、

- 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために異なる時点に前記2つ以上のセルのうちの少なくとも別のセル内に電気バイアスを印加することとを含む方法。

[2 8] 前記異なる時点は、前記第1の時点より早い、遅い、または同一である、[2 7]に記載の方法。

[2 9] 水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する方法であって、それぞれが水溶液を含み、それぞれが陰極電極および陽極電極を有する電極アセンブリを含む2つ以上の電気化学熱活性化化学(E-TAC)セルを含む系において、

- その中で水素ガスを生成するために前記2つ以上のセルのうちの少なくとも2つに電気バイアスを印加することと

- 酸素ガスの生成を誘導するために前記少なくとも2つのセルのうちの1つまたは複数内のバイアスを停止することと

を含み、前記方法は、所定の動作パターンに従って動作可能である方法。

[3 0] - 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、第1の時点に前記2つ以上のセルのうちの少なくとも1つで電気バイアスを印加することと、

- 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために前記2つ以上のセルの少なくとも別のセル内で第2の時に電気バイアスを印加しながら、酸素ガスを生成するために陽極電極を可逆に酸化するために第2の時点にバイアスを停止することであって、前記第2の時点は、前記第1の時点より後である、停止することと

を含む、[2 7]から[2 9]のいずれかに記載の方法。

[3 1] 少なくとも2つの動作サイクルを含み、各動作サイクルは、異なるセルでの水素ガスの生成および酸素ガスの生成を含む、[3 0]に記載の方法。

[3 2] - 水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、前記2つ以上のセルの前記1つで第3の時に電気バイアスを印加しながら、酸素ガスを生成するために前記陽極電極を可逆に酸化するために第3の時点にバイアスを停止することであって、前記第3の時点は、前記第2の時点より後である、停止すること

をさらに含み、前記セルのそれぞれは、水素ガスおよび/または酸素ガスの生成を可能にするために、所定の動作パターンに従って動作するように構成される

[3 0]または[3 1]に記載の方法。

[3 3] 水素の連続生成を含む、[2 7]から[3 2]のいずれかに記載の方法。

[3 4] 水素ガスおよび/または酸素ガスを生成する方法であって、

j個のE T A Cセルを含む系において、jは、E T A Cセルの個数であり、j個のセルのそれぞれは、水溶液を含み、それぞれ陰極電極および陽極電極を含み、

- これによってその中に水素ガスを生成するために、j個のセルの少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、または100%に電気バイアスを印加することであって、前記方法は、所定の動作パターンに従って動作可能である、印加すること

を含む方法。

[3 5] 前記j個のセルの少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、または100%での前記電気バイアス(セル・バイアス)の前記印加は、持続時間 q_{n1} 、 q_{n2} ... q_{nj} の間に、水の還元に影響し、水素ガスを生成するために、本質的に同一の時点(動作のタイミング) t_{n1} 、 t_{n2} ... t_{nj} に行われる、[3 4]に記載の方法。

[3 6] 持続時間 q_{n1} 、 q_{n2} ... q_{nj} の間の、水の還元に影響し、水素ガスを生成するための、本質的に同一の時点(動作のタイミング) t_{n1} 、 t_{n2} ... t_{nj} での前記j個のセルの少なくとも35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、またはそれぞれ(100%)でのバイアスの印加を含む、[3 4]または[3 5]に記載の方法。

10

20

30

40

50

[3 7] 持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に酸素が生成されるように、時点（動作のタイミング） $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ に前記 j 個のセルの少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、35 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %、または 100 % で所定のしきい値未満の電気バイアスを停止しまたは印加することを含む、[3 4] から [3 6] のいずれかに記載の方法。

[3 8] 時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ は、本質的に同一である、[3 6] または [3 7] のいずれか 1 項] に記載の方法。

[3 9] 水素が持続時間 $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ の間に生成される時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ あたりに前記 j 個のセルの少なくとも 50 % でしきい値を超えるバイアスを印加することと、酸素が生成される持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ あたりに前記 j 個のセルの他方の 50 % でしきい値未満のバイアスを印加することであって、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ は、本質的に同一である、印加することを含む、[3 4] から [3 8] のいずれかに記載の方法。

10

[4 0] 酸素ガスの生成を可能にするために、しきい値未満のバイアスが時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ に印加される前記 j 個のセルの前記少なくとも 50 % に熱を印加することを含む、[3 9] に記載の方法。

[4 1] 前記系を I 回の動作サイクルにわたって動作させることを含み、動作サイクル 1 中に、水素ガスが持続時間 $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ の間に生成される時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ に前記 j 個のセルの少なくとも 50 % でしきい値を超えるバイアスを印加することと、酸素ガスが生成される持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ に前記 j 個のセルの前記少なくとも 50 % でしきい値未満のバイアスを印加しまたは前記バイアスを停止することであって、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ は、本質的に同一である、印加しまたは停止することと、を含む、[3 4] から [4 0] のいずれかに記載の方法。

20

[4 2] 動作サイクル 2 に、水素ガスが持続時間 $q_{n1}, q_{n2} \dots q_{nj}$ の間に生成される時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ に前記 j 個のセルの少なくとも 50 % でしきい値を超えるバイアスを印加することと、酸素が生成される持続時間 $q_{m1}, q_{m2} \dots q_{mj}$ の間に時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ に前記 j 個のセルの前記少なくとも 50 % でしきい値を超えるバイアスを印加することであって、時点 $t_{n1}, t_{n2} \dots t_{nj}$ および時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ は、本質的に同一であり、しきい値を超えるバイアスの印加は、サイクル 2 で、サイクル 1 にしきい値未満のバイアスが印加されたセルに印加されるようになっている、印加することと、を含む、[4 1] に記載の方法。

30

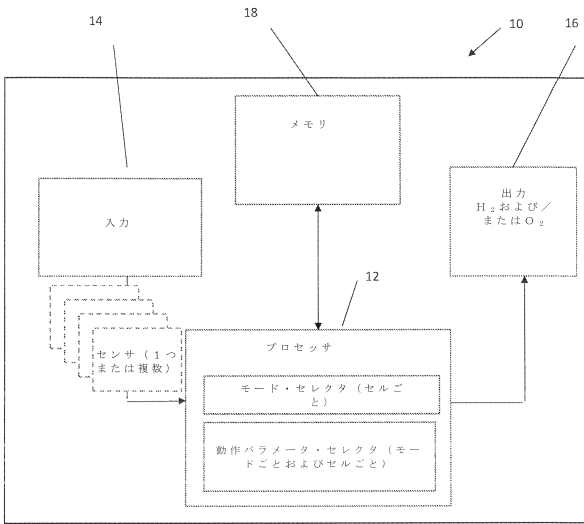
[4 3] 酸素ガスの生成を可能にするために、しきい値未満のバイアスが時点 $t_{m1}, t_{m2} \dots t_{mj}$ のいずれかに印加される前記 j 個のセルの前記少なくとも 50 % を加熱することを含む、[4 1] または [4 2] に記載の方法。

40

50

【図面】

【図 1】



【図 2 A】

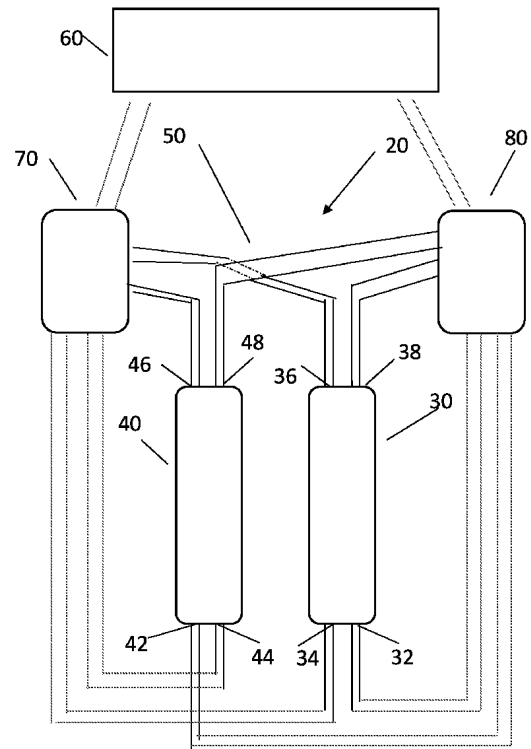


Figure 2A

10

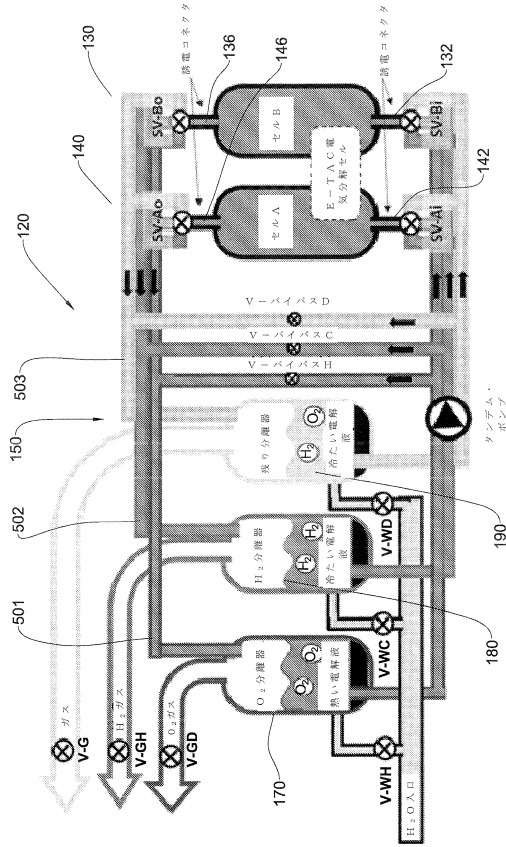
20

30

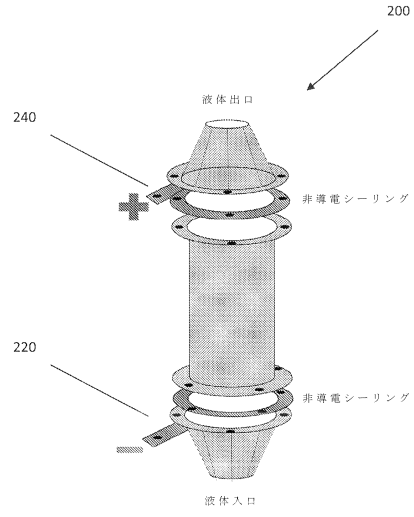
40

50

【図 2 B】



【図 2 C】



10

20

【図 2 D】

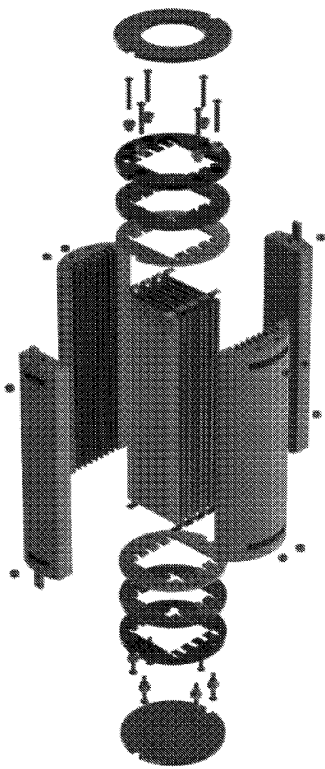


Figure 2D

【図 2 E】

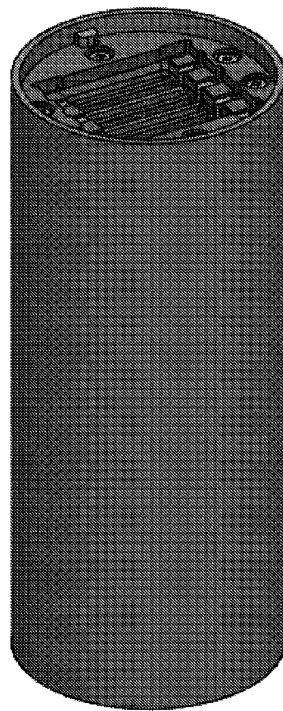


Figure 2E

30

40

50

【図 2 F】

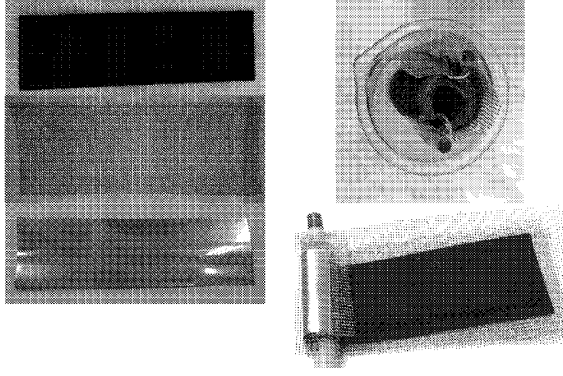
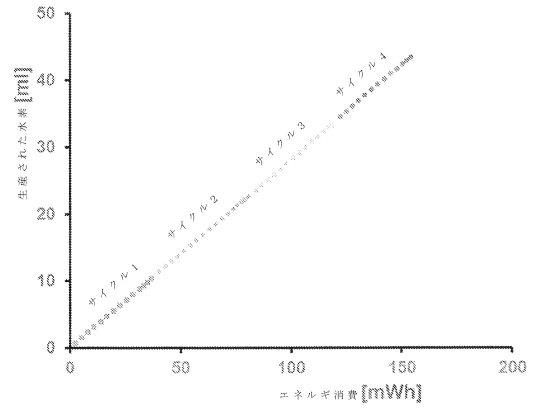


Figure 2F

【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 高橋 香元
- (72)発明者 グレイダー, ギデオ
イスラエル国, 3 4 4 0 2 1 9 ハイファ, 3 4 / 3 レイチェル ストリート
- (72)発明者 シュター, ゲナディー
イスラエル国, 3 6 8 0 3 0 2 ネシエル, 3 ドゥチファット ストリート
- (72)発明者 ドタン, ヘン
イスラエル国, 3 7 8 7 0 0 0 リチャン, 7 0 リチャン
- (72)発明者 ロスチャイルド, アブナー
イスラエル国, 3 4 7 5 2 0 2 ハイファ, 4 ブネイ ブリット ストリート
- (72)発明者 ランドマン, アビゲイル
イスラエル国, 3 2 6 9 7 0 5 ハイファ, 1 1 9 / 3 3 アバ ヒレル シルバー ストリート
- 審査官 瀧口 博史
- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 1 9 2 7 7 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 2 0 4 7 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 2 1 0 6 6 5 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 0 4 8 6 8 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 2 0 6 7 3 1 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 3 4 7 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 3 2 1 2 0 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 6 9 2 4 (U S , A 1)
中国特許出願公開第 1 0 7 0 7 5 6 9 7 (C N , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 1 B 3 / 0 2
C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8