

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-536093

(P2018-536093A)

(43) 公表日 平成30年12月6日(2018.12.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 1/10 (2006.01)	C 2 5 B 1/10	4 K O 2 1
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 E	
C 2 5 B 1/24 (2006.01)	C 2 5 B 1/24 C	
C 2 5 B 15/02 (2006.01)	C 2 5 B 15/02 3 O 2	
H O 1 G 9/20 (2006.01)	H O 1 G 9/20 1 O 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-525767 (P2018-525767)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月18日 (2016.11.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月9日 (2018.7.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/062957
 (87) 国際公開番号 W02017/087911
 (87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017.5.26)
 (31) 優先権主張番号 62/257,111
 (32) 優先日 平成27年11月18日 (2015.11.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 15/061,427
 (32) 優先日 平成28年3月4日 (2016.3.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 516026376
 フィールド アップグレーディング リミ
 テッド
 カナダ T 2 G 1 B 1、アルベルタ、カ
 ルガリー、 サウスイースト ファースト
 ストリート 1 1 0 0、スイート 2 0 1
 (74) 代理人 100102978
 弁理士 清水 初志
 (74) 代理人 100102118
 弁理士 春名 雅夫
 (74) 代理人 100160923
 弁理士 山口 裕孝
 (74) 代理人 100119507
 弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池ベースのアノードを用いた水素の電気化学的生成方法

(57) 【要約】

水素を生成するための電気化学システム及び方法が開示される。概して、本システム及び方法は、アノード液と接触している光アノードを保持するアノード液区画を含む電気化学セルを提供することを含み、該アノード液はアルカリ金属ヨウ化物を含む。光アノードは、色素増感太陽電池のアノード構成要素を含む。セルは、還元されて水素を形成する物質を含むカソード液と接触しているカソードを保持するカソード液区画をさらに含む。さらに、セルは、アノード液区画をカソード液区画から分離するアルカリカチオン伝導性膜を含む。光アノードが照射されると、ヨウ化物イオンは酸化されてヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを形成し、電子はカソードに移動して水素を形成する。アルカリ金属ヨウ化物を再生するための装置及び方法が開示される。

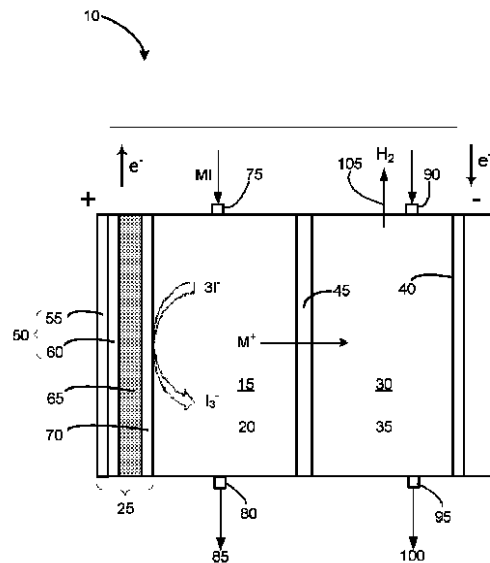


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素を生成するためのプロセスであって、前記方法が、

アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液区画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含む、アノード液区画と、

カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区画であって、前記カソード液が、電気化学的に還元されて水素及び還元生成物を形成する還元可能な物質を含む、カソード液区画と、

前記アノード液区画を前記カソード液区画から分離する、前記アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と

を備える電気化学セルを提供することと、

前記光アノードに照射して、ヨウ化物イオンを酸化させてヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子を形成することと、

電子を前記光アノードから前記カソードに伝導して、前記還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成することとを含む、プロセス。

10

【請求項 2】

前記光アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池ベースのアノードを備える、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 3】

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに接着されたワイドギャップ半導体集電体をさらに備える、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに接着された光受容性色素をさらに備える、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSiCON膜、LiSiCON膜、KSiCON膜、KSiCON型膜、ナトリウム伝導性ガラス、または α -アルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 5】

前記還元生成物が、アルカリ水酸化物を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記アルカリ金属ヨウ化物が、ヨウ化ナトリウムを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記アノード液中の前記ヨウ化ナトリウムを酸化させてヨウ素分子または三ヨウ化ナトリウムを形成することをさらに含み、かつ、前記ヨウ素分子または三ヨウ化ナトリウムを水酸化ナトリウムと反応させることによって前記ヨウ化ナトリウムを再生することをさらに含む、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを前記アノード液区画から回収することと、

前記還元生成物を前記カソード液区画から回収することと、

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを反応させて、前記アルカリ金属ヨウ化物を再生することとをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 9】

前記カソード液が、水酸化ナトリウムの水溶液を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記カソード液が、非水性メタノール/ナトリウムメトキシド溶液を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

50

【請求項 1 1】

アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液区画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含み、前記光アノードに照射することによってヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子が形成される、アノード液区画と、

カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区画であって、前記カソード液が、水素を形成するように電気化学的に還元可能である還元可能な物質を含む、カソード液区画と、

前記アノード液区画と前記カソード液区画との間に位置付けられている、前記アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と、

前記光アノードにおいて形成された前記電子が前記カソードへ移動して前記カソード液区画中の前記還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成するための電気経路を提供するための、前記光アノードと前記カソードとの間の電気接続部と、

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを取り出すためのアノード液区画出口と、

前記還元生成物を取り出すためのカソード液区画出口とを備える、電気化学セル。

10

【請求項 1 2】

前記アノード液区画からの前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと、前記カソード液区画からの前記還元生成物とを受容するための入口を備える再生セルをさらに備え、前記再生セルが、前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと前記還元生成物との間の化学反応を引き起こして前記アルカリ金属ヨウ化物を再生するように構成されている、請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 1 3】

前記アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池型アノードである、請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取付されたワイドギャップ半導体集電体をさらに備える、請求項 1 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 5】

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取付された光受容性色素をさらに備える、請求項 1 4 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 1 6】

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSICON膜、LiSICON膜、KSICON膜、ナトリウム伝導性ガラス、ベータアルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015年11月18日出願の「Low-cost, Solar-driven Power and Fuel Generation」と題された米国仮出願第62/257,111号の恩典を主張する。本出願はまた、2016年3月4日出願の「Electrochemical Production of Hydrogen」と題された米国特許出願第15/061,427号の一部継続出願である。参照される出願は、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

発明の分野

本発明は、概して水素の電気化学的生成に関する。より具体的には、本発明は、アノードが色素増感太陽電池(DSSC)のアノード構成要素を備える電気化学セルの使用を通

50

じて水素を生成するためのシステム及び方法を提供する。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

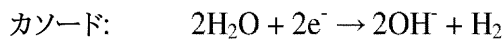
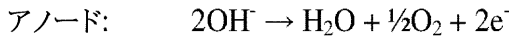
水素ガスは、多様な産業用途に使用される。例えば、水素は、肥料用のアンモニアの作製において、水素化分解と呼ばれるプロセスを通じて重質石油源をより軽質の留分に転化するために、ニッケル水素電池の製造のために、及びいくつかの他の用途に使用されることが多い。水素は、クリーンな燃焼燃料及び燃料電池用のエネルギー源である。

【0004】

かかる用途における使用のために水素を得るために、水素は、水の電気分解、金属と酸との反応、天然ガスの水蒸気改質、炭化水素の部分酸化を通じたもの、及びいくつかの他の方法を通じたものを含む、種々の技術を通じて生成され得る。

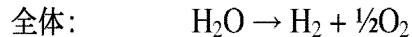
【0005】

実際、いくつかの例では、水素ガスは水の電気分解を通じて形成される。そのような場合、水またはアルカリ水溶液が、アノード及びカソードを備える電解セル内に定置される。次に、電流がアノードとカソードとの間に通されると、水の還元によってカソードにおいて水素が生成され、水の酸化によってアノードにおいて酸素が生成される。例えば、従来のアルカリ水電気分解に関する2つの電極半反応は、以下の通りである。



【0006】

さらに、従来のアルカリ水分解の全体反応は、以下の通りである。



【0007】

太陽エネルギーの水素への変換のための効果的で低費用のシステムの構築は、太陽光エネルギー利用及びエネルギー貯蔵の分野における魅力的な選択肢である。光触媒による水分解は、有望な技術として研究されているが [S. Rajaambal et al., Recent developments in solar H₂ generation from water splitting, J. Chem. Sci. Vol. 127, No. 1, January 2015, pp. 33 - 47 (非特許文献1)]、太陽エネルギーの可視光部分を利用し得る可能なシステムは未だ実証されていない。典型的には、太陽光による直接的な水分解は、ワイドバンドギャップ半導体光触媒作用を利用することによって達成される。現在のところ、(1)全可視スペクトルを含む効率的な光子収集、(2)十分な電子束の発生、ならびに(3)減少する電子ホール再結合及び意図される水分解反応のための電荷担体の利用に伴う制限のため、実証される最高効率率は10%を大きく下回っている。

【0008】

太陽光発電式電気化学セルの使用を通じて水素を生成するための改善されたシステム及び方法の必要性が当技術分野において存在する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】S. Rajaambal et al., Recent developments in solar H₂ generation from water splitting, J. Chem. Sci. Vol. 127, No. 1, January 2015, pp. 33 - 47

【発明の概要】

【0010】

開示される発明は、電気化学セルの使用を通じて水素ガスを生成するための装置及び方

10

20

30

40

50

法を提供する。電気化学セルは、アノード液及び該アノード液と接触している光アノードを保持するアノード液区画と、カソード液及び該カソード液と接触しているカソードを保持するカソード液区画と、該アノード液区画と該カソード液区画との間に位置付けられた、アルカリ金属のカチオンに選択性のアルカリカチオン伝導性膜と、該光アノードと該カソードとの間の電気接続部とを含む。アノード液は、好適な溶媒中にアルカリ金属ヨウ化物を含む。溶媒は、水性または有機溶媒であってもよい。

【0011】

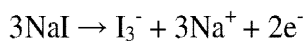
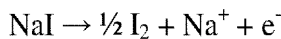
光アノードは、色素増感太陽電池(DSSC)のアノード構成要素を含む。DSSCは、太陽放射を電流に直接変換する半導体光起電性デバイスである。DSSCアノード構成要素は、(i)透明な導電性基板を形成するための、光学的に透明なガラス基板上の透明な導電性材料層と、(ii)透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに附着されたワイドギャップ半導体集電体であって、電子伝導を活性化するためにアノード上に配置されたメソポーラス酸化物層(典型的には、 TiO_2)であってもよい、ワイドギャップ半導体集電体と、(iii)光吸収を増強するための、透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに附着された光受容性電荷移動色素(増感剤)とを含む。

10

【0012】

太陽光に曝露されると、色素増感剤は励起され、メソポーラス酸化物フィルムの伝導帯内に電子を注入する。これらの発生した電子は、アノードに伝導され、外部負荷において利用された後、カソード表面において電解質によって収集されてサイクル(すなわち、水素の生成)が完了する。次いで、色素と接触している電解質中のアルカリ金属ヨウ化物が、色素に電子を付与し、色素を初期の非励起状態に戻し、一方でアルカリ金属ヨウ化物自体は、三ヨウ化物またはヨウ素分子へと酸化される。したがって、光アノードに照射することによって、ヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素分子または三ヨウ化物イオンが形成され、電子が発生する。アルカリ金属がナトリウムである実施形態では、アノードにおいて以下の反応が生じ得る。

20



【0013】

カソード液は、水素を形成するように電気化学的に還元可能である還元可能な物質を含む。カソード液に含まれ得る好適な物質のいくつかの例としては、限定されるものではないが、水性アルカリ水酸化物もしくはアルカリ炭酸塩(例えば、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウム)及び/または非水性メタノール/アルカリメトキシド溶液(例えば、非水性メタノール/ナトリウムメトキシド溶液)が挙げられる。還元可能な物質が水である実施形態では、カソードにおいて以下の非限定的な反応が生じ得る。

30



$2Na^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2NaOH + H_2$ (カソード液は水溶液を含み、 Na^+ カチオンは、アノード液からアルカリカチオン選択性膜を通してカソード液へと輸送される。)

40

【0014】

還元可能な物質がメタノールである実施形態では、カソードにおいて以下の非限定的な反応が生じ得る。

$2Na^+ + 2CH_3OH + 2e^- \rightarrow 2NaOCH_3 + H_2$ (カソード液はメタノールを含み、 Na^+ カチオンは、アノード液からアルカリカチオン選択性膜を通してカソード液へと輸送される。)

【0015】

アルカリカチオン選択性膜に関して、該膜は、実質的に任意の好適なアルカリカチオン選択性膜を含み得る。かかる膜のいくつかの例としては、限定されるものではないが、 $NaSICON$ 膜、 $LiSICON$ 膜、 $KSICON$ 膜、ナトリウム伝導性ガラス、または α -アルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜が挙げられる。

50

【 0 0 1 6 】

光アノードとカソードとの間の電気接続部は、光アノードにおいて形成された電子がカソードへ移動してカソード液区画中の還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成するための電気経路を提供する。

【 0 0 1 7 】

電気化学セルは、ヨウ素分子を取り出すためのアノード液区画出口と、還元生成物を取り出すためのカソード液区画出口とをさらに含む。

【 0 0 1 8 】

電気化学セルは、再生セルを有してもよい。再生セルは、アノード液区画からのヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと、カソード液区画からの還元生成物とを受容するための入口を含む。再生セルは、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンとアルカリ水酸化物などの還元生成物との間の化学反応を引き起こしてアルカリ金属ヨウ化物を再生するように構成される。例えば、水酸化ナトリウムがカソード液区画中で形成される還元生成物である場合、ヨウ素分子または三ヨウ化物錯イオン及び水酸化ナトリウムと一緒に反応させてヨウ化ナトリウムを再生することができ、ヨウ化ナトリウムはセルにより再利用され得る。このアルカリ金属ヨウ化物の再生は、新しいアルカリ金属ヨウ化物の供給を必要とすることなく、水からの水素の連続的な生成を確実にする。

10

【 0 0 1 9 】

開示される発明は、本明細書に説明される電気化学セルの使用を通じて水素ガスを生成するための方法を提供する。光アノードに照射すると、ヨウ化物イオンは酸化されて、ヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子を形成する。電子は、光アノードからカソードに伝導されて、還元可能な物質を還元して、水素及び還元生成物を形成する。

20

【 0 0 2 0 】

開示される方法は、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを、カソード液区画中で発生する還元生成物と反応させることによって、アルカリ金属ヨウ化物を再生するステップをさらに含んでもよい。還元生成物の非限定的例としては、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属メトキシドが挙げられる。したがって、アルカリ金属ヨウ化物を再生するステップは、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンをアノード液区画から回収するステップと、還元生成物をカソード液区画から回収するステップと、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを反応させて、アルカリ金属ヨウ化物を再生するステップとを含んでもよい。

30

【 0 0 2 1 】

本発明のこれらの特性及び利点は、以下の説明及び添付の特許請求の範囲からより十分に明らかとなるか、または以下に記載されるような本発明の実施によって教示され得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

本発明の上述の及び他の特性及び利点が得られる様式をより容易に理解するために、上記に簡潔に説明された本発明のより具体的な説明が、添付の図面に例証されるその特定の実施形態を参照して提供される。図面は単に本発明の典型的な実施形態を描写しており、したがってその範囲を限定するように解釈されるべきではないことを理解すれば、本発明は、添付の図面の使用を通してさらなる具体性及び詳細と共に説明及び解説されるであろう。

40

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】 水素を生成するように構成された電気化学セルの代表的な実施形態の概略図を描写する。

【 図 2 A 】 電気化学セルを使用するための方法の代表的な実施形態を示すフローチャートを描写する。

【 図 2 B 】 セルがヨウ化ナトリウムを含むアノード液と水酸化ナトリウム溶液を含むカソード液とを含む、電気化学セルの代表的な実施形態の概略図を描写する。

【 図 3 】 クマリン N K X - 2 6 7 7 色素システムのエネルギー図とあわせて、ヨウ化物 (

50

I -) を電子供与体として使用する、色素増感 n 型半導体上の水からの H_2 放出の概念的スキームを描写する。

【図 4 A】図 4 A 及び 4 B は、予備的な水素発生電気分解セルから得られた電圧対時間のグラフである。

【図 4 B】図 4 A 及び 4 B は、予備的な水素発生電気分解セルから得られた電圧対時間のグラフである。

【図 5】D S S C のアノードの顕微鏡写真である。

【図 6】図 5 に示される D S S C アノード型の平均的な光電的特徴（電圧対電流密度）のグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

発明の詳細な説明

本明細書全体を通して「1つの実施形態 (one embodiment)」、「実施形態 (an embodiment)」、または類似の語への言及は、該実施形態に関連して説明される特定の特性、構造、または特徴が本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書全体を通して「1つの実施形態では」、「実施形態では」という語句、及び類似の語の出現は、必ずしもではないが、全て同じ実施形態に言及している場合がある。さらに、以下の説明は、説明される発明の種々の構成要素及びプロセスのいくつかの実施形態及び実施例に言及しているが、説明される実施形態及び実施例のすべては、いかなる点においても単に例証的であると解釈されるべきであり、いかなる様式においても限定的であると解釈されるべきではない。

【0025】

さらに、本発明の説明される特性、構造、特徴、プロセス、または方法は、1つ以上の実施形態において任意の好適な様式で組み合わせられてもよい。以下の説明では、本発明の実施形態の十分な理解を提供するために、好適なアノード液、カソード液、アルカリカチオン選択性膜、アノード材料、カソード材料などの例などの多数の特定の詳細が提供される。しかしながら、関連技術分野の当業者は、本発明は特定の詳細のうちの1つ以上を伴わずに、または他の方法、構成要素、材料などと共に実施されてもよいことを認識するであろう。他の例では、周知の構造、材料、プロセス、または動作は、本発明の態様を曖昧にするのを避けるために詳細には図示または説明されない。

【0026】

開示される発明では、20%を超える効率のシステムを用いた新規のデバイスが開示される。1つの実施形態では、色素増感太陽電池 (D S S C) のアノード構成要素は、太陽エネルギーを効果的に利用して水の電気分解を行うために、非従来のセラミック膜ベースの電気分解セルと組み合わせられる。1つの開示される実施形態では、本発明のデバイスは、アルカリカチオン選択性膜によって分離された2つの別々の区画内で太陽エネルギー収集と水分解とを別々に行う。アルカリカチオン選択性膜は、セラミックイオン伝導体であってもよい。セラミックアルカリイオン伝導体は、任意の数のアルカリ金属イオン伝導体であり得る。1つの実施形態では、アルカリイオン伝導体は、Na S I C O N を含む。太陽光による電子の発生は、色素増感太陽電池ベースのアノードを使用してアノード区画内でなされる。電子は、カソード区画に輸送され、ここで、カソードのアルカリ水からの水素発生が生じる。セラミックイオン伝導性膜は、共通のイオン電荷担体がアノード区画とカソード区画との間を移動することを可能にすると同時に、2つの異なる現象が2つの電極区画内で生じることを可能にする。

【0027】

説明されるシステム及び方法のより良い理解を提供するために、電気化学セルが、下記により詳細に説明される。このセルの説明の後には、セルが動作し得る様式のより詳細な説明が続く。

【0028】

ここで電気化学セルに戻ると、セルは、カソードに電氣的に連結された光アノードを備

10

20

30

40

50

え、該カソードは、セルが水素ガスを生成することを可能にする。非限定的な例証として、図 1 は、電気化学セル 10 がアノード液 20 と光アノード 25 とを収容するアノード液区画 15 を備える代表的な実施形態を示す。カソード液区画 30 は、カソード液 35 及びカソード 40 を収容する。アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン選択性膜 45 は、アノード液区画 15 をカソード液区画 30 から分離している。

【0029】

概して、アノード液区画 15 及びカソード液区画 30 に関して、2つの区画は、任意の好適な形状であり得、セル 10 が意図される通りに機能することを可能にする任意の他の好適な特徴を有し得る。例として、アノード液区画及びカソード液区画は、管状、長方形、または任意の他の好適な形状であり得る。

10

【0030】

アノード液 20 は、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、またはヨウ化カリウムなどのアルカリ金属ヨウ化物を含む。光アノード 25 は、アノード液 20 と接触している。アルカリ金属ヨウ化物は、添加されるヨウ素分子を伴ってまたは伴わずに、1 ~ 12 M の範囲の濃度を有してもよい。アルカリ金属ヨウ化物は、固体状態の構成で使用されてもよい。

【0031】

光アノード 25 は、色素増感太陽電池 (DSSC) のアノード構成要素を含む。より具体的には、光アノード 25 は、透明な導電性基板 50 を備える。透明な導電性基板 50 は、透明な導電性材料層 60 をその上に有する光学的に透明なガラス基板 55 を含んでもよい。

20

【0032】

光アノード 25 は、透明な導電性基板 50 と連通しているかまたはそれに附着されたワイドギャップ半導体集電体 65 をさらに含む。半導体集電体 65 は、電子伝導を活性化するために透明な導電性基板上に配置された、 TiO_2 などのメソポーラス酸化物層であってもよい。光受容性電荷移動色素 70 (増感剤) は、光吸収を増強するために透明な導電性基板 50 と連通しているかまたはそれに附着される。1つの実施形態では、メソポーラス二酸化チタン 65 上に電荷移動色素 70 が被覆される。

【0033】

図 5 は、図 1 に特定される構造を有する DSSC アノードの顕微鏡写真である。透明な導電性基板 50 は、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) であった。他の既知の透明な導電性材料、例えば限定されるものではないが、インジウムドープ酸化スズ (ITO) もまた使用され得る。ワイドギャップ半導体集電体 65 は、二酸化チタンであり、電荷移動色素 70 は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ であった。他の既知の電荷移動色素、例えば限定されるものではないが、シス-ピス (イソチオシアナト) - ピス (2, 20 - ビピリジル - 4, 40 ジカルボキシラト) - Ru (II) (N719 として知られる) もまた使用され得る。

30

【0034】

ハイブリッドの有機・無機ペロブスカイト太陽電池 (PSC 型 DSSC) は、製造の容易さ及び豊富な原材料源と併せて、20% 超の高い電力変換効率 (PCE) を呈した。これらのデバイスの平均的な光電的特徴は、図 6 に示され、 $\text{OCV} = 0.993 \text{ V}$; J_{sc} (短絡電流密度) = 20 mA/cm^2 、 FF (曲線因子) = 0.93、及び 15% の PCE であり得る。

40

【0035】

図 6 のデータは、0.7 V 未満の電圧において約 20 mA/cm^2 の最大電流密度を得ることが可能である (色素増感剤の HOMO と LUMO との間の差) ことを示している。本明細書で開示されている発明において、DSSC アノードは、この動作電圧で電子を発生させ得、電子はカソードで消費されて、水素を発生させる。電圧または電流密度を増大させるために、光アノードの大きさを増大させるか、または複数の電解セルを電氣的に組み合わせてもよい。

【0036】

カソード液 35 は、電気化学的に還元されて水素及び還元生成物を形成する還元可能な

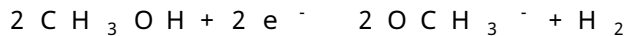
50

物質を含む。還元可能な物質が水である実施形態では、還元生成物は、以下に示される通り水酸化物イオンである。



【0037】

還元可能な物質がメタノールである実施形態では、還元生成物は、以下に示される通りアルコキシドイオンである。



【0038】

セル10が機能すると、アルカリヨウ化物は酸化されてヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを形成する。同様に、電極間に電流が通ると、アルカリ金属ヨウ化物(MI)から放出されたアルカリカチオンM⁺(例えば、Na⁺、Li⁺、及びK⁺)は、アルカリカチオン選択性膜45(下記に説明される)を通してカソード液区画30へ選択的に伝導され得、ここでカチオンは反応してアルカリ水酸化物またはアルカリメトキシド及びガス状の水素生成物を形成し得る。

10

【0039】

アルカリ金属ヨウ化物に加えて、アノード液20は、カソードにおける水素の生成中にアルカリ金属ヨウ化物が光アノード25において酸化されることを可能にする任意の他の好適な構成要素を含み得る。例えば、アノード液は、任意の好適な非水性溶媒(グリセロール、メタノールなどの無水アルコール、及び/または別の好適な非水性溶媒などが挙げられるがこれらに限定されない)、イオン性液体、及び/または水性溶媒、固体状態導電性添加剤(グラファイト、4-tertブチルピリジンなどの金属粒子光電圧増強剤、及び/または別の好適な導電性添加剤などが挙げられるがこれらに限定されない)、錯化剤(テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸塩(tetrafluoroborate)、またはヨウ化テトラブチルアンモニウム)もまた含み得る。しかしながら、これに関して、アノード液への追加的な添加剤は、ヨウ化物イオンの酸化を上回る別の物質の優先的酸化を引き起こすべきではない。いくつかの実施形態では、アノード液への追加的な添加剤は、酸化された物質と化学的に反応する(例えば、三ヨウ化テトラブチルアンモニウムを形成するヨウ化テトラブチルアンモニウムとヨウ素分子との錯体形成)。

20

【0040】

好適なアノード液20のいくつかの非限定的例は、以下の通りである。具体的には、いくつかの実施形態では、アノード液20は、導電性添加剤(例えば、グラファイト)及び半固体ペーストを形成するためのグリセロールなどの液体添加剤/溶媒と混合されたアルカリ金属ヨウ化物を含む。例として、いくつかの実施形態では、アノード液は、ヨウ化ナトリウム、グラファイト、及び少量のグリセロールを含む。他の実施形態では、アノード液は、好適な溶媒(例えば、メタノール、水、及び/またはイオン性液体)中に溶解された非被酸化性アルカリ金属塩(例えば、テトラフルオロホウ酸ナトリウム(sodium tetrafluoroborate)またはヘキサフルオリン酸ナトリウム)を含む。例えば、いくつかの実施形態では、アノード液は、好適な溶媒(例えば、メタノール、水、及び/またはイオン性液体)中に溶解された被酸化性ヨウ化ナトリウムを含む。これらの線に沿って、さらに別の実施例では、アノード液は、水中のヨウ化ナトリウムを含む。

30

40

【0041】

ここでカソード液35に関して、カソード液は、セル10がカソード液中の水及び/またはメタノールなどの還元可能な物質を還元して水素を形成することを可能にする任意の好適な物質を含み得る。

【0042】

好適なカソード液のいくつかの例としては、限定されるものではないが、水性アルカリ水酸化物溶液(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、及び/または水酸化カリウムを含む水溶液)及び非水性メタノール/アルカリメトキシド溶液が挙げられ、該アルカリメトキシドは、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、及びカリウムメトキシド

50

から選択される。実際に、いくつかの実施形態では、カソード液は、水性水酸化ナトリウム溶液または非水性メタノール/ナトリウムメトキシド溶液を含む。

【0043】

ここで光アノード25を参照すると、光アノード25は、意図される通りに別の方法で機能するような任意の好適な特徴を備え得る。例として、光アノード25は、平坦なプレート、平坦な膜、または管状形状であることなどが挙げられるがこれらに限定されない、任意の好適な特徴を有し得る。

【0044】

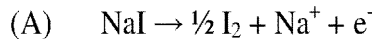
カソード40に関して、カソードは、セル10が還元可能な物質（例えば、水及び/またはメタノール）を還元して水素を生成することを可能にし、かつセルが意図される通りに別の方法で機能することを可能にする任意の好適な特徴または材料を含み得る。例として、カソードは、平坦なプレート、平坦な膜、メッシュ、管状形状、及び/または管状メッシュであることなどが挙げられるがこれらに限定されない、任意の好適な特徴を有し得る。さらに、好適なカソード材料のいくつかの例としては、限定されるものではないが、ニッケル、ステンレス鋼、グラファイト、ニッケル-コバルト-鉄合金（例えば、K O V A R（登録商標）合金）、及び/または任意の他の好適なカソード材料が挙げられる。実際に、いくつかの実施形態では、カソードは、ニッケルメッシュカソードを含む。

10

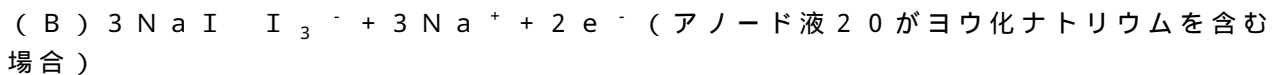
【0045】

光アノード25とカソード40との間に電位が通されると、セル10が水素を生成することを可能にする任意の好適な反応が、カソード40において生じ得る。被酸化性アルカリ金属塩のアルカリ金属がナトリウムである場合の好適なアノード反応のいくつかの例としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

20

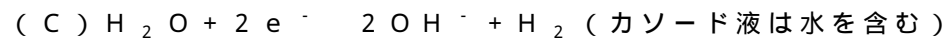


（アノード液20がヨウ化ナトリウムを含む場合）

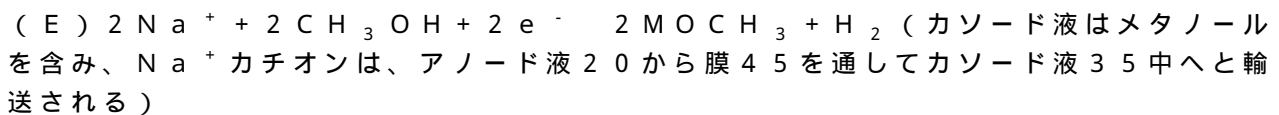
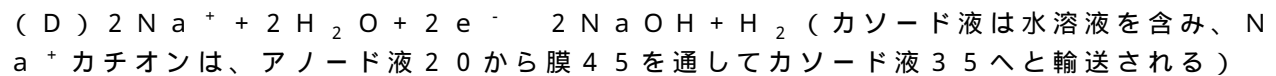


【0046】

被酸化性アルカリ金属塩のアルカリ金属がナトリウムである場合の好適なカソード反応のいくつかの例としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。



30



【0047】

したがって、カソード液35が水酸化ナトリウム溶液を含むいくつかの実施形態では、水の電気分解の最後に、より多くの水酸化ナトリウムがガス状水素と共にカソード液区画30中に形成される。同様に、カソード液35中のアルカリ金属塩がリチウムメチレート及びメタノールを含むいくつかの実施形態では、セル10が機能するときに、より多くのリチウムメトキシドがガス状水素と共にカソード液区画30中に形成される。

40

【0048】

ここでアルカリカチオン選択性膜45に移ると、該膜は、電位の影響を受けてアルカリカチオン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、または K^+ ）をアノード液区画15からカソード液区画30へ選択的に輸送するように構成された実質的に任意の好適なカチオン選択性膜を含み得る。この様式で、膜は、アルカリカチオン（図1に M^+ として示される）がカソード液区画30へ移動することを依然可能にしながら、アノード液とカソード液とが混合するのを防止し得る。したがって、いくつかの実施形態では、膜は、セル10が、非水性アノード液と水性カソード液、水性アノード液と非水性カソード液、非水性アノード液と非水性カソード液、または水性アノード液と水性カソード液を備えることを可能にする。

50

【0049】

かかる膜のいくつかの例としては、限定されるものではないが、NaSICON膜（例えば、Ceramatec, Inc., Salt Lake City, Utahによって製造されるようなNaSICON型膜）、LiSICON膜、KSICON膜、ナトリウム伝導性ガラス、または⁺アルミナ膜、固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜、例えば、Nafion（登録商標）、及び任意の他の好適なカチオン伝導性膜が挙げられる。

【0050】

前述の構成要素及び特徴に加え、説明されるセル10は、任意の他の好適な構成要素または特徴を備え得る。これに関して、いくつかの実施形態では、セルの種々の区画は、材料をセルに添加する及び/またはセルから取り出すことを可能にする1つ以上の入口及び/または出口を有する。非限定的な例証として、図1は、アノード液区画15が、アルカリ金属ヨウ化物(MI)を導入するための入口75と、ヨウ化物イオンの酸化によって形成される酸化生成物85（例えば、 I_2 または I_3^- ）をアノード液区画から取り出すための出口80とを備える実施形態を示す。カソード液区画30は、水、メタノール、及び他のカソード液構成要素を導入するための入口90と、アルカリ水酸化物及び/またはアルカリメトキシド（カソード液35がもともと水及び/またはメタノールを含んでいたかどうかによる）が挙げられるがこれらに限定されない還元生成物100をカソード液区画30から取り出すための出口95とを備える。生成される水素ガス105もまた、カソード液区画30から取り出され回収される。

【0051】

ここで、セル10が機能する様式に戻ると、セルは、電気分解セルに適した任意の好適な様式で機能してもよい。セルが機能し得る様式のより良い理解を提供するために、図2A及び2Bは、それぞれ、セルが水素を生成し得る方法200の実施形態を描写するフローチャート及び概略図の代表的な実施形態を示す。これに関して、図2A及び2Bに示されるシステム及び方法は、任意の好適な様式で再配置され、追加され、短縮され、及び/または別の方法で変更され得ることが留意されるべきである。

【0052】

図2Aは、ステップ205において、説明される方法200の代表的な実施形態が、電気化学セル10（上述）を提供することによって開始することを示す。次に、ステップ210は、本方法が、アルカリ金属ヨウ化物アノード液20及び水素生成カソード液35がセルに添加されるように進められることを示す。当業者は、説明されるシステム及び方法が任意の好適なアノード液及び/またはカソード液（上述）と共に実装され得ることを認識するであろうが、簡略化のために、以下の考察では、ヨウ化ナトリウムを含むアノード液20及び水を含むカソード液35（例えば、水酸化ナトリウムの水溶液の形態）を用いたセルの使用に焦点が当てられる。

【0053】

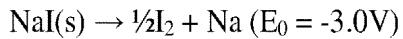
ステップ215に移ると、図2Aは、方法200が、光アノード25に照射し、それによってヨウ化物イオンを酸化させて、ヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子を形成することによって進められることを示す。ステップ220では、電子がカソード40に伝導される。これが生じるとき、(i)ヨウ化物イオン($3I^-$)が、アノード25において酸化されて、三ヨウ化物イオン(I_3^-)またはヨウ素分子を形成し、(ii)ナトリウムカチオン(Na^+)が膜45を通して輸送され、(iii)水(H_2O)がカソード40において還元されて、水素ガス(H_2)及び水酸化物イオン(OH^-)すなわち還元生成物を形成し、これがナトリウムカチオンと反応して水酸化ナトリウム($NaOH$)を形成することが図2Bに示されている。水素ガス(H_2)は、カソード液区画30から収集される105（図1にも示される）。

【0054】

同様に、以下の反応A及びDは、少なくともいくつかの実施形態では、図2Bに例証されるセル10の算出される開放セル電圧が約0.94Vであり、これは従来の水の電気

分解のセル電圧の 1.23 V よりも小さいことを示す。

(A) アノード 25 における酸化反応：



(D) カソード 40 における還元反応： $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ ($E_0 = +3.94\text{V}$)。

【0055】

これに関して、全体反応の開放セル電圧は、 $E_{0\text{red}} + E_{0\text{oxd}} = +3.94 - 3.0 = 0.94\text{V}$ として算出される。

【0056】

セルの動作電圧は、0.6 ~ 1.5 V の範囲である。セルの動作電流密度は、膜 1 cm² 当たり 0.01 ~ 50 mA の範囲である。好ましくは、動作電流密度は、10 ~ 30 mA/cm² の範囲である。セルの動作温度は、-20 ~ 200 の範囲である。好ましくは、動作温度は、20 ~ 40 の範囲である。

【0057】

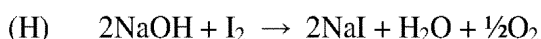
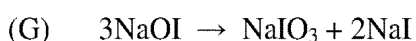
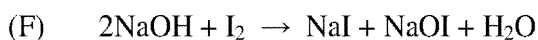
次に、ステップ 230 は、方法 200 が、アノード液中のアルカリ金属ヨウ化物が再生されるように任意に進められ得ることを示す。ヨウ化ナトリウムをアノード液の被酸化性物質として考察している前述の例では、ヨウ化ナトリウムは、任意の好適な様式で再生され得る。実際に、いくつかの実施形態では、ヨウ化ナトリウムは、アノード液 20 中に形成される、酸化中に形成されるヨウ素を、カソード液 35 (またはいくつかの他の好適な供給源) 中に形成される水酸化ナトリウムと反応させることによって再生される。したがって、実質的に全てとはいかないまでも、ヨウ化ナトリウム (または他のアルカリ金属塩) の大部分は、セル 10 内での使用のために再生され得る。同様に、ヨウ化ナトリウムは、三ヨウ化物イオンと水酸化ナトリウムの反応によって再生され得る。

【0058】

ここで再び、本開示は、アルカリ金属ヨウ化物を再生するための方法を含むことが留意されるべきである。かかる方法は、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンをアノード液区画から回収するステップと、還元生成物 (この例では水酸化ナトリウム) をカソード液区画から回収するステップと、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと還元生成物とを反応させて、アルカリ金属ヨウ化物を再生するステップとを含んでもよい。図 2 B は、アノード液区画からの酸化生成物 (ヨウ素分子または三ヨウ化物イオン) 85 とカソード液区画からの還元生成物 95 とを受容するための入口を備える再生セル 110 を含む。再生セル 110 は、酸化生成物と還元生成物との間の化学反応を引き起こしてアルカリ金属ヨウ化物を再生するように構成される。図 2 B に描写される特定の反応の場合、再生反応は、ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを水酸化ナトリウムと反応させてヨウ化ナトリウムを再生することを含む。図 2 B に描写される通り、再生されたヨウ化ナトリウムは、アノード液区画 15 内へ導入され得る。

【0059】

ヨウ化ナトリウムが再生される様式に関して、いくつかの実施形態では、ヨウ化ナトリウムは、ヨウ素分子または三ヨウ化物を水酸化ナトリウムと混合することによって再生される。水酸化ナトリウムをヨウ素分子と反応させるとき、反応は、多様な様式で進行され得る。例として、反応 F 及び G (下記) は、水酸化ナトリウムをヨウ素と反応させるいくつかの実施形態では、ヨウ素酸ナトリウムが形成することを示す。しかしながら、反応 H (下記) は、他の実施形態ではヨウ素酸ナトリウムの形成が回避され得ることを示す。



【0060】

中間生成物であるヨウ素酸ナトリウムの形成は、ヨウ素酸ナトリウムを形成することな

10

20

30

40

50

く単純にヨウ化ナトリウムを生成するよりも好ましくない場合があるため、いくつかの実施形態では、プロセスは、反応Hを反応F及び/またはGよりも優先的に促進するように構成される。これに関して、ヨウ化ナトリウム、水、及び酸素への水酸化ナトリウム及びヨウ素の直接的変換（例えば、反応H）は、任意の好適な様式で駆動され得、高濃度の水酸化ナトリウム（または別のアルカリ水酸化物）をヨウ素に添加すること、反応温度を増大させること、水酸化ナトリウム（または別のアルカリ水酸化物）を触媒、紫外線、及び/もしくは超音波振動の存在下でヨウ素と反応させること、ならびに/または任意の他の好適な条件によるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0061】

光、熱、有機物、及び特定の重金属（銅、ニッケル、マンガン、及びコバルトなど）は、次亜ヨウ素酸ナトリウムの分解速度を加速させる。遷移金属イオン（銅及びニッケル）の存在は、液体次亜ヨウ素酸ナトリウムの分解を触媒し、次亜ヨウ素酸ナトリウム強度の減少及び酸素の形成に寄与することが知られている。次亜ヨウ素酸ナトリウムの分解はまた、温度に依存する。任意の所与の強度に関して、温度が高ければ高いほど、次亜ヨウ素酸ナトリウムはより速く分解する。

10

【0062】

ヨウ化ナトリウム（または別のアルキル金属塩）の再生が、高濃度の水酸化ナトリウム（または別のアルキル水酸化物）をヨウ素分子に（または別の酸化生成物に）添加することによって（例えば、反応Hを通じて）促進される場合、水酸化ナトリウム（または他のアルキル水酸化物）は、ヨウ素（または他の酸化生成物）に添加される前に、任意の好適な濃度を有し得る。いくつかの実施形態では、ヨウ素分子（または他の酸化生成物）に添加される水酸化ナトリウム（または他のアルキル水酸化物）の濃度は、約15重量%、約25重量%、約30重量%、及び約35重量%から選択される濃度と同程度に低い。対照的に、いくつかの実施形態では、ヨウ素分子（または別の酸化生成物）に添加される水酸化ナトリウム（または別のアルキル水酸化物）の濃度は、約35重量%、約40重量%、約50重量%、及び約65重量%から選択される濃度と同程度に高い。実際に、いくつかの実施形態では、水酸化ナトリウムの濃度は、水酸化ナトリウムがヨウ素分子に添加される前に約30重量%～約50重量%である。

20

【0063】

水酸化ナトリウム（または別のアルキル水酸化物）がヨウ素分子（または別の酸化された材料）に添加される前に濃縮される場合、水酸化ナトリウムは、任意の好適な様式で濃縮され得る。これに関して、水酸化ナトリウム（または他のアルキル水酸化物）を濃縮するための好適な方法のいくつかの例としては、限定されるものではないが、太陽エネルギーを通して得られる熱、産業副生成物として生成される廃熱、地熱エネルギーを通して得られる熱、セルの動作中に発生するジュール熱に由来する熱、及び/または任意の他の好適な様式で生成される熱を用いて、溶媒（例えば、水）を水酸化ナトリウムから蒸発させることが挙げられる。実際に、太陽エネルギー、地熱エネルギー、及び産業廃熱から得られる熱は、相対的に安価であるかまたは実質的に無料であり得るため、かかる熱源はまた、環境に優しい。いくつかの実施形態では、水酸化ナトリウムは、1つ以上のかかる熱源を用いる蒸発プロセスを通して濃縮される。

30

40

【0064】

ヨウ化ナトリウム（または別のアルカリ金属塩）の再生が、反応を（例えば、反応Hを駆動するために）加熱することによって促進される場合、反応は、任意の好適な温度に加熱され得る。温度は、反応物の沸点未満であるべきである。実際に、いくつかの実施形態では、反応は、摂氏約110度、摂氏約120度、摂氏約130度、及び摂氏約140度から選択される温度と同程度に高い温度に加熱される。さらに、反応が加熱されるとき、反応は、摂氏約100度、摂氏約90度、摂氏約70度、及び摂氏約60度から選択される温度と同程度に低い温度未満に維持されてもよい。実際に、いくつかの実施形態では、反応は、摂氏約70度～約140度の温度に加熱される。

【0065】

50

再生反応が反応を加熱することによって駆動される場合、反応は、任意の好適な様式で加熱され得る。例えば、反応は、太陽エネルギー、地熱エネルギー、産業廃熱、及び/または任意の他の好適な熱源から得られる熱を用いて加熱され得る。

【0066】

再生反応（例えば、反応H）が、水酸化ナトリウム（または別のアルカリ水酸化物）を触媒の存在下でヨウ素（または別の酸化生成物）と反応させることによって駆動される場合、触媒は、炭素触媒及び/または金属酸化物触媒が挙げられるがこれらに限定されない、任意の好適な触媒を含み得る。これに関して、好適な触媒の1つの例としては、限定されるものではないが、酸化銅（CuO）及び二酸化マンガン（MnO₂）を含む触媒が挙げられる。

10

【0067】

アルカリ金属塩の再生（例えば、反応H）が、反応を紫外線に曝露することによって促進される場合、反応は、限定されるものではないが、太陽、紫外線ランプなどを含む任意の好適な供給源からの任意の好適な波長の紫外線光に曝露されてもよい。

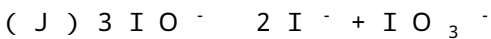
【0068】

アルカリ金属塩の再生（例えば、反応H）が、反応を超音波振動に曝露することによって促進される場合、反応は、任意の好適な周波数及び振幅を有する超音波振動に曝露され得る。

【0069】

ヨウ素酸ナトリウムは、反応FがHの代わりに起こるときに発生する。例えば、以下の反応J及びKは、このプロセスのかかる実施形態が生じ得るいくつかの可能性のある様式を説明する。

20



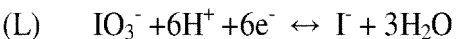
反応K及びLの組み合わせは、以下をもたらす。



【0070】

ヨウ素酸イオン（IO₃⁻）は任意の好適な様式でヨウ化物イオン（I⁻）に変換され得るが、いくつかの実施形態では、ヨウ素酸イオンの変換は、イオンが、以下の反応Nに示されるように、酸化モリブデンによって修飾されたガラス状炭素電極の存在下において酸性条件で還元されるときに可能である。

30



【0071】

ヨウ素酸イオンのヨウ化物イオンへの変換に関するより詳細な考察については、その全体の開示が参照により本明細書に組み込まれる、Luis Kosminsky, M. B. (1999), Studies on the catalytic reduction of iodate at glassy carbon electrodes by molybdenum oxides, Electroanalytical Chemistry, 37 - 41を参照されたい。

【0072】

40

説明されるシステム及び方法は、いくつかの有益な特徴を有してもよい。1つの例では、説明される方法は、低電圧太陽光発電によって駆動される方法を通して水素を効率的に生成し得る。したがって、説明されるシステム及び方法のいくつかの実施形態は、いくつかの従来的な水電気分解方法より効率的及び/または安価であり得る。

【0073】

別の例では、説明されるシステム及び方法がアルカリカチオン選択性膜を含むため、説明されるシステムは、セル10がアノード液区画15及びカソード液区画30の内容物を別々に保つことを有利に可能にする。この様式で、説明されるシステム及び方法は、アノード液20及びカソード液35が異なる材料を含みながら、セルが機能することを可能にし得る。

50

【0074】

また別の例では、アルカリ金属塩は、アノード液区画15からの酸化生成物をカソード液区画30内で生成されるアルカリ水酸化物と混合することによって再生され得るため、いくつかの実施形態では、全てとはいかないまでも、アルカリ金属ヨウ化物の大部分は再生され、セル10により再利用されて、さらなる水素を生成し得る。この様式では、説明されるシステム及び方法は、アルカリ金属ヨウ化物が再生され得ない場合にそうであろうよりも効率的及び低費用であり得る。

【0075】

従来の水電解槽と開示される発明の実施形態との間の重要な違いは、酸素放出反応を、より低い標準還元電位を有する三ヨウ化物発生反応と置き換えることである。酸素放出反応(OER)アノードのかかる置き換えによって、動作セル電圧は、最新式の水電解槽に関して観察される1.8Vよりはるかに低くなり得る。具体的には、光アノード反応は、ヨウ化ナトリウムの三ヨウ化物への酸化である。NaSICONセパレータを有する電気分解セル内でNaI-NaI₃アノードとNaOHカソードを連結すると、水素の低電圧発生がもたらされる。1つの実施形態では、開回路電圧は、0.4V~1.2Vの範囲である。別の実施形態では、開回路電圧は、約0.7Vである。電圧は、アノード液溶媒の種類、アノード液のpH、及びアノード液温度に応じて、より大きくまたはより小さくなり得る。図3は、三ヨウ化物反応と水素放出反応との間の理論的電位差が約0.54Vであることを示す。

10

【0076】

以下の実施例及び実験結果は、本発明の範囲内の種々の実施形態を例証するために付与される。これらは、単に例として付与され、以下の実施例は、本発明にしたがって調製され得る本発明の多くの種類の実施形態の包括的または徹底的なものではないことが理解される。

20

【実施例】

【0077】

本明細書で開示されている発明の電気分解システムがどのように機能して水素を発生させ得るかを示す1つの実施例において、1:1重量比のヨウ化ナトリウム(NaI)対グラファイトからなるアノード液を、混合物を結合するための少量のグリセロールと共に有するセルを、電解した。使用したカソード液は、15重量%のNaOH溶液であった。セルは、1mA/cm²の電流密度で65にて動作させた。図4Aは、この試験の電圧対時間のプロットを示す。第2の試験では、水性NaI(70重量%)を90のNaSICONベースの電気分解セル内で利用し、1mAの定電流を膜全体にわたり適用する。図4Bは、この試験の電圧対時間のプロットを示す。データは、セル電圧が従来の水電解槽の水素放出電圧(>1.23V)をはるかに下回ることを明白に示している。

30

【0078】

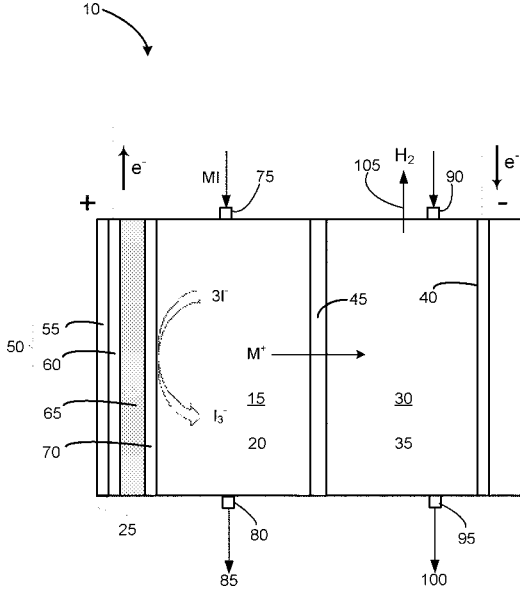
開示される発明は、アノードが色素増感太陽電池(DSSC)のアノード構成要素を備える電気化学セルの使用を通じて水素を生成するためのシステム及び方法を提供することが理解されるであろう。開示される発明に従って水素を生成するための費用は、主に資本コストに基づき、動作中の電気費用に基づくものではない。

40

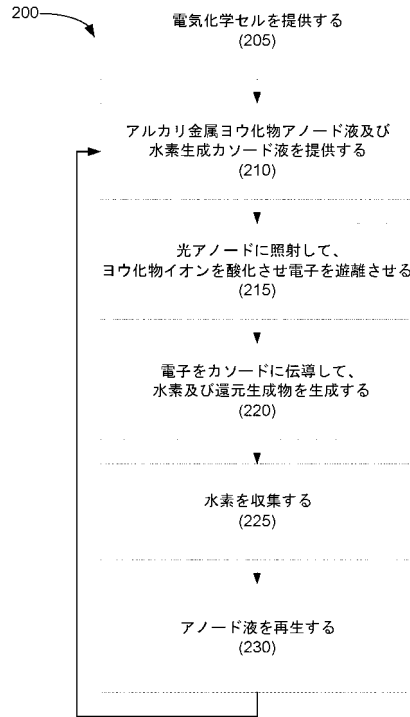
【0079】

本発明の特定の実施形態及び実施例を例証及び説明してきたが、多くの修正が本発明の精神から著しく逸脱することなく想起され、保護の範囲は添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。

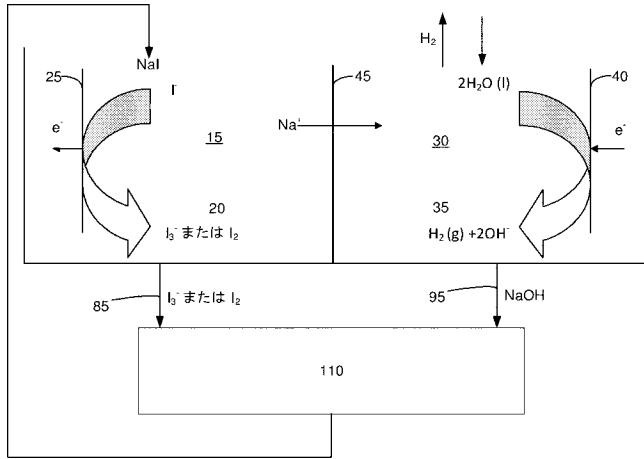
【図1】



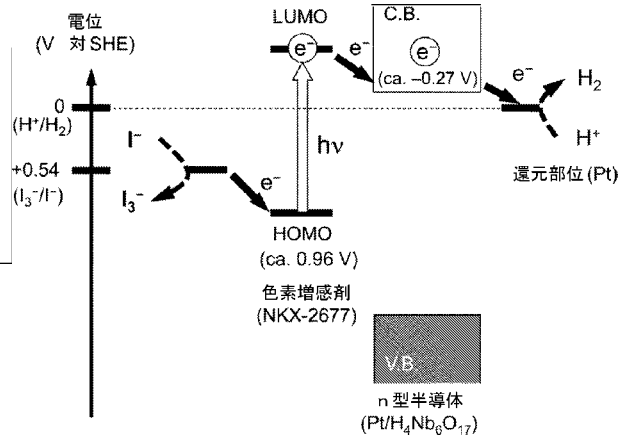
【図2A】



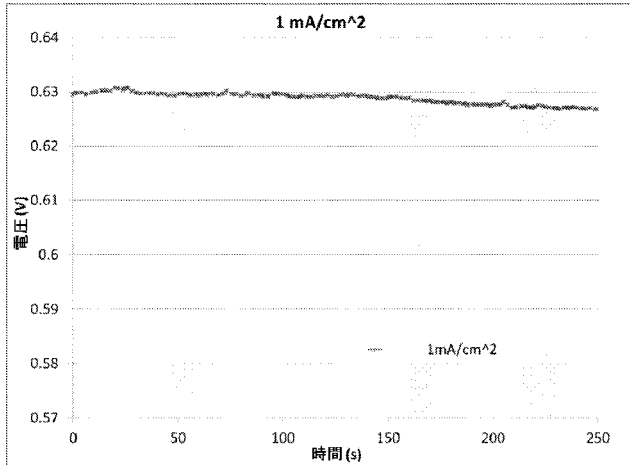
【図2B】



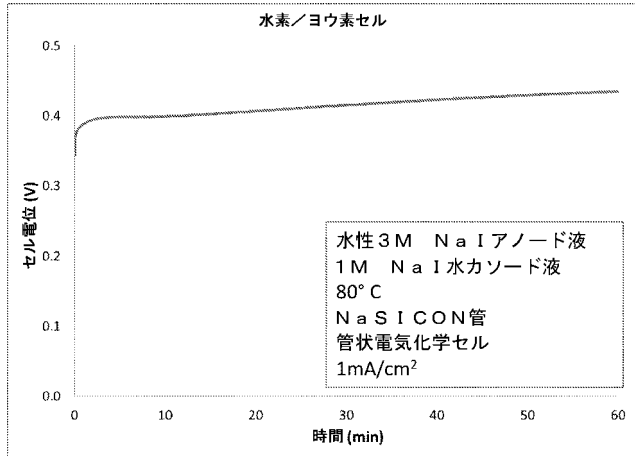
【図3】



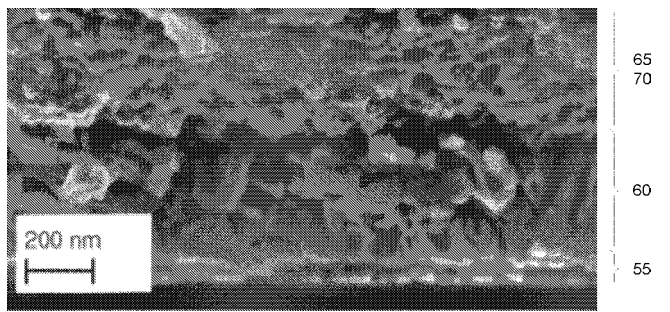
【 図 4 A 】



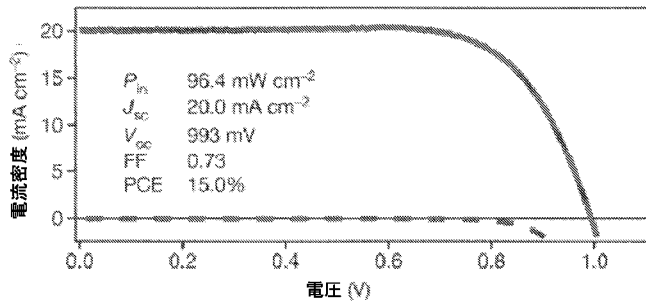
【 図 4 B 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成30年8月15日(2018.8.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素を生成するためのプロセスであって、前記方法が、

アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液区画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含む、アノード液区画と、

カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区画であって、前記カソード液が、電気化学的に還元されて水素及び還元生成物を形成する還元可能な物質を含む、カソード液区画と、

前記アノード液区画を前記カソード液区画から分離する、前記アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と

を備える電気化学セルを提供することと、

前記光アノードに照射して、ヨウ化物イオンを酸化させてヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子を形成することと、

電子を前記光アノードから前記カソードに伝導して、前記還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成することと

を含む、プロセス。

【請求項2】

前記光アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池ベースのアノードを備える、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着されたワイドギャップ半導体集電体をさらに備える、請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着された光受容性色素をさらに備える、請求項3に記載のプロセス。

【請求項5】

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSiCON膜、LiSiCON膜、KSiCON膜、KSiCON型膜、ナトリウム伝導性ガラス、または α -アルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項6】

前記還元生成物が、アルカリ水酸化物を含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項7】

前記アルカリ金属ヨウ化物が、ヨウ化ナトリウムを含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項8】

前記アノード液中の前記ヨウ化ナトリウムを酸化させてヨウ素分子または三ヨウ化ナトリウムを形成することをさらに含み、かつ、前記ヨウ素分子または三ヨウ化ナトリウムを水酸化ナトリウムと反応させることによって前記ヨウ化ナトリウムを再生することをさらに含む、請求項7に記載のプロセス。

【請求項9】

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを前記アノード液区画から回収することと、

前記還元生成物を前記カソード液区画から回収することと、

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを反応させて、前記アルカリ金属ヨウ化物を再

生することと

をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 0】

前記カソード液が、水酸化ナトリウムの水溶液を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 1】

前記カソード液が、非水性メタノール/ナトリウムメトキシド溶液を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 2】

アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液区画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含み、前記光アノードに照射することによってヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子が形成される、アノード液区画と、

カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区画であって、前記カソード液が、水素を形成するように電気化学的に還元可能である還元可能な物質を含む、カソード液区画と、

前記アノード液区画と前記カソード液区画との間に位置付けられている、前記アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と、

前記光アノードにおいて形成された前記電子が前記カソードへ移動して前記カソード液区画中の前記還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成するための電気経路を提供するための、前記光アノードと前記カソードとの間の電気接続部と、

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを取り出すためのアノード液区画出口と、

前記還元生成物を取り出すためのカソード液区画出口と

を備える、電気化学セル。

【請求項 1 3】

前記アノード液区画からの前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと、前記カソード液区画からの前記還元生成物とを受容するための入口を備える再生セルをさらに備え、前記再生セルが、前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと前記還元生成物との間の化学反応を引き起こして前記アルカリ金属ヨウ化物を再生するように構成されている、請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

前記アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池型アノードである、請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 5】

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着されたワイドギャップ半導体集電体をさらに備える、請求項 1 4 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 6】

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着された光受容性色素をさらに備える、請求項 1 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 7】

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSICON膜、LiSICON膜、KSICON膜、ナトリウム伝導性ガラス、ベータアルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

[本発明1001]

水素を生成するためのプロセスであって、前記方法が、
アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液
区画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含む、アノード液区画と、
カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区
画であって、前記カソード液が、電気化学的に還元されて水素及び還元生成物を形成する
還元可能な物質を含む、カソード液区画と、
前記アノード液区画を前記カソード液区画から分離する、前記アルカリ金属のカチオン
に対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と
を備える電気化学セルを提供することと、
前記光アノードに照射して、ヨウ化物イオンを酸化させてヨウ素分子及び電子または三
ヨウ化物イオン及び電子を形成することと、
電子を前記光アノードから前記カソードに伝導して、前記還元可能な物質を還元して水
素及び還元生成物を形成することと
を含む、プロセス。

[本発明1002]

前記光アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に
透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池ベースのアノードを備える、本発明1001の
プロセス。

[本発明1003]

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに附着されたワ
イドギャップ半導体集電体をさらに備える、本発明1002のプロセス。

[本発明1003]

前記光アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに附着された光
受容性色素をさらに備える、本発明1003のプロセス。

[本発明1004]

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSiCON膜、LiSiCON膜、KSiCON
N膜、KSiCON型膜、ナトリウム伝導性ガラス、または"アルミナ膜、及び固体
高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、本発明1001のプロセス。

[本発明1005]

前記還元生成物が、アルカリ水酸化物を含む、本発明1001のプロセス。

[本発明1006]

前記アルカリ金属ヨウ化物が、ヨウ化ナトリウムを含む、本発明1001のプロセス。

[本発明1007]

前記アノード液中の前記ヨウ化ナトリウムを酸化させてヨウ素分子または三ヨウ化ナト
リウムを形成することをさらに含み、かつ、前記ヨウ素分子または三ヨウ化ナトリウムを
水酸化ナトリウムと反応させることによって前記ヨウ化ナトリウムを再生することをさら
に含む、本発明1006のプロセス。

[本発明1008]

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを前記アノード液区画から回収することと、
前記還元生成物を前記カソード液区画から回収することと、
前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを反応させて、前記アルカリ金属ヨウ化物を再
生することと
をさらに含む、本発明1001のプロセス。

[本発明1009]

前記カソード液が、水酸化ナトリウムの水溶液を含む、本発明1001のプロセス。

[本発明1010]

前記カソード液が、非水性メタノール/ナトリウムメトキシド溶液を含む、本発明1001
のプロセス。

[本発明1011]

アノード液を保持し、前記アノード液と接触している光アノードを備えるアノード液区

画であって、前記アノード液がアルカリ金属ヨウ化物を含み、前記光アノードに照射することによってヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素分子及び電子または三ヨウ化物イオン及び電子が形成される、アノード液区画と、

カソード液を保持し、前記カソード液と接触しているカソードを備えるカソード液区画であって、前記カソード液が、水素を形成するように電気化学的に還元可能である還元可能な物質を含む、カソード液区画と、

前記アノード液区画と前記カソード液区画との間に位置付けられている、前記アルカリ金属のカチオンに対して選択性のアルカリカチオン伝導性膜と、

前記光アノードにおいて形成された前記電子が前記カソードへ移動して前記カソード液区画中の前記還元可能な物質を還元して水素及び還元生成物を形成するための電気経路を提供するための、前記光アノードと前記カソードとの間の電気接続部と、

前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンを取り出すためのアノード液区画出口と、

前記還元生成物を取り出すためのカソード液区画出口とを備える、電気化学セル。

[本発明1012]

前記アノード液区画からの前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと、前記カソード液区画からの前記還元生成物とを受容するための入口を備える再生セルをさらに備え、前記再生セルが、前記ヨウ素分子または三ヨウ化物イオンと前記還元生成物との間の化学反応を引き起こして前記アルカリ金属ヨウ化物を再生するように構成されている、本発明1011の電気化学セル。

[本発明1013]

前記アノードが、透明な導電性基板を形成するために光学的に透明なガラス基板上に透明な導電性材料層を備えた色素増感太陽電池型アノードである、本発明1011の電気化学セル。

[本発明1014]

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着されたワイドギャップ半導体集電体をさらに備える、本発明1013の電気化学セル。

[本発明1015]

前記アノードが、前記透明な導電性基板と連通しているかまたはそれに取着された光受容性色素をさらに備える、本発明1014の電気化学セル。

[本発明1016]

前記アルカリカチオン伝導性膜が、NaSICON膜、LiSICON膜、KSICON膜、ナトリウム伝導性ガラス、ベータアルミナ膜、及び固体高分子ナトリウムイオン伝導性膜から選択される、本発明1011の電気化学セル。

本発明のこれらの特性及び利点は、以下の説明及び添付の特許請求の範囲からより十分に明らかとなるか、または以下に記載されるような本発明の実施によって教示され得る。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2016/062957
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 1/04(2006.01)i, C25B 9/10(2006.01)i, C25B 13/04(2006.01)i, C25B 15/08(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B 1/04; C25B 9/00; C25B 11/00; H01L 29/82; C25B 9/08; C25B 1/02; H01M 6/30; H01L 27/14; B01J 19/12; C25B 9/10; C25B 13/04; C25B 15/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords:hydrogen, electrochemical cell, photo anode, anolyte, alkali metal iodide, reducible substance, irradiating		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012-0175268 A1 (JOSHI, A. et al.) 12 July 2012 See claims 1-19; and paragraphs [0016], [0047], [0076].	1-3,3(1)-16
Y	US 6936143 B1 (GRAETZEL, M. et al.) 30 August 2005 See claim 1; column 1, line 67-column 2, line 16; and figure 1.	1-3,3(1)-16
A	US 2008-0131762 A1 (JOO, O.-S. et al.) 5 June 2008 See claims 1-2; and figure 1.	1-3,3(1)-16
A	US 4466869 A (AYERS, W.) 21 August 1984 See claim 1; and figure 1.	1-3,3(1)-16
A	US 7122873 B2 (MILLER, E. L. et al.) 17 October 2006 See column 3, lines 3-5.	1-3,3(1)-16
Note : For the claim 3(1), the claim was renumbered by this Authority because the claim 3 was found twice.		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 06 March 2017 (06.03.2017)		Date of mailing of the international search report 06 March 2017 (06.03.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2016/062957

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0175268 A1	12/07/2012	CA 2860419 A1 EP 2663668 A2 JP 2014-502676 A US 2016-222524 A1 US 9297084 B2 WO 2012-097167 A2 WO 2012-097167 A3	19/07/2012 20/11/2013 03/02/2014 04/08/2016 29/03/2016 19/07/2012 26/10/2012
US 6936143 B1	30/08/2005	AT 251235 T AU 5825400 A AU 775773 B2 DE 60005676 T2 EP 1198621 A1 EP 1198621 B1 ES 2208360 T3 JP 2003-504799 A JP 4354665 B2 PT 1198621 E WO 01-02624 A1	15/10/2003 22/01/2001 12/08/2004 05/08/2004 24/04/2002 01/10/2003 16/06/2004 04/02/2003 28/10/2009 27/02/2004 11/01/2001
US 2008-0131762 A1	05/06/2008	KR 10-0766701 B1	15/10/2007
US 4466869 A	21/08/1984	None	
US 7122873 B2	17/10/2006	US 2004-0195564 A1 US 2005-0156205 A1 US 6887728 B2	07/10/2004 21/07/2005 03/05/2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 1 G 9/20	1 1 1 E
	H 0 1 G 9/20	1 1 1 D
	H 0 1 G 9/20	1 1 1 B
	H 0 1 G 9/20	1 1 3 A
	H 0 1 G 9/20	1 1 3 B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(74) 代理人 100142929

弁理士 井上 隆一

(74) 代理人 100148699

弁理士 佐藤 利光

(74) 代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(74) 代理人 100129506

弁理士 小林 智彦

(74) 代理人 100205707

弁理士 小寺 秀紀

(74) 代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74) 代理人 100114889

弁理士 五十嵐 義弘

(74) 代理人 100121072

弁理士 川本 和弥

(72) 発明者 ババラジュ サイ

アメリカ合衆国 8 4 1 1 9 ユタ州 ソルトレイクシティ サウス 9 0 0 ウェスト 2 4 2
5

F ターム(参考) 4K021 AA01 AA02 AB01 AB11 BA02 BA08 BA17 CA01 CA07 CA09

CA15 DB18 DB31 DC11

【要約の続き】

