

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6101276号
(P6101276)

(45) 発行日 平成29年3月22日(2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日(2017.3.3)

(51) Int.Cl.

F 1

C25B 15/08	(2006.01)	C 25 B	15/08	304
C25B 1/10	(2006.01)	C 25 B	1/10	
C25B 9/00	(2006.01)	C 25 B	9/00	A

請求項の数 15 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2014-539413 (P2014-539413)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 (65) 公表番号 特表2014-532812 (P2014-532812A)
 (43) 公表日 平成26年12月8日 (2014.12.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2012/052784
 (87) 國際公開番号 WO2013/068754
 (87) 國際公開日 平成25年5月16日 (2013.5.16)
 審査請求日 平成27年11月2日 (2015.11.2)
 (31) 優先権主張番号 1119283.8
 (32) 優先日 平成23年11月8日 (2011.11.8)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 514110989
 ザ ユニヴァーシティーコート オブ
 ザ ユニヴァーシティーオブ グラスゴー^一
 THE UNIVERSITY COUR
T OF THE UNIVERSITY
OF GLASGOW
 イギリス国 ジー12 8キューキュー
 グラスゴー ユニヴァーシティーアウェニ
ュー
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (74) 代理人 100102255
 弁理士 小澤 誠次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸素及び／又は水素の電気化学的発生のための装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素及び酸素を生成するための方法であつて、
 (i) 作用電極で、酸化された伝達物質を還元して伝達物質を得、対向電極で水を酸化して酸素を得るステップと

(ii) 前記伝達物質を酸化して、水素を得るステップと
 を含み、

前記酸素を発生させるステップが前記水素を発生させるステップとは非同時的に実施され、ステップ(ii)の前記酸化された伝達物質がステップ(i)の酸化された伝達物質として使用されるか、又はステップ(i)の前記伝達物質がステップ(ii)の伝達物質として使用され、
 10

前記伝達物質が、酸素発生反応(OER)の開始と水素発生反応(HER)の開始の間に
 ある可逆的酸化還元波を有する、

前記方法。

【請求項2】

ステップ(ii)が、作用電極で伝達物質を酸化して酸化された伝達物質を得、対向電極でプロトンを還元して水素を得ることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

伝達物質がH⁺の供与体及び／又は受容体である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

伝達物質及び酸化された伝達物質が、対向電極と接触するのを阻止される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

伝達物質が、+0.3 ~ +0.9 V 対 NHE の範囲にある可逆的酸化還元波を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

伝達物質がポリオキソメタレートである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

ポリオキソメタレート及び / 又は酸化されたポリオキソメタレートが、2、3、6、7、12、18、24、30 又は 132 個の金属原子を含む、請求項 6 に記載の方法。 10

【請求項 8】

ポリオキソメタレート及び / 又は酸化されたポリオキソメタレート中の金属原子が、W、Mo、V 及び Nb 並びにそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリオキソメタレートが式 $[M_{1/2}O_4]^{n-}$ を有し、M が Mo、W 若しくは V などの金属又はそれらの混合物であり、X が P 又は S であり、n が必要に応じて 3、4、5 又は 6 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

酸化されたポリオキソメタレートが $H_3Mo_{1/2}PO_4$ であり、ポリオキソメタレートが $H_5Mo_{1/2}PO_4$ である、請求項 6 に記載の方法。 20

【請求項 11】

酸化された伝達物質がキノン化合物であり、伝達物質がジヒドロキシベンゼン化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

酸化された伝達物質が 1,4 - キノン化合物であり、伝達物質が 1,4 - デヒドロキシベンゼン化合物である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

ステップ (ii) が、最大で 2.0 V の作用電極と対向電極の間のバイアスの印加を含む、請求項 2 に記載の方法。 30

【請求項 14】

ステップ (i) が、炭素作用電極で、酸化された伝達物質を還元して伝達物質を得ることを含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

ステップ (i) が、Pt 対向電極で水を酸化して酸素を得ることを含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本発明は、2012年11月8日出願の英国特許第 1119283.8 号 (08/11 / 2011) の利益及び優先権を主張するものであり、その内容を全体として参照により本明細書に組み込む。

【0002】

本発明は、電気化学的手段を使用し、場合により電力源として光を使用する、水素及び / 又は酸素を調製するための方法に関する。本発明は、そうした方法における酸化還元活性な化学伝達物質の使用にも関する。水素及び / 又は酸素を製造するための電気化学セルも提供する。

【背景技術】

【0003】

世界的に高まるエネルギー需要にかなう持続可能でカーボンニュートラルな技術の必要性が、急を要するものであることが広く認識されてきている。しかし、この認識にもかかわらず、風力やソーラーパワーなどの再生可能なエネルギー源は、化石燃料の大規模な代替としては発展段階に留まっている。これは、主として供給の間欠性に起因しており：風が吹かない又は陽がさない期間を補うために、再生可能資源によって発生したエネルギーを確実に貯蔵する方法を見出さなければならない。この問題に対する特に魅力的な回答は、電気化学的な水分解によって酸素(O_2)及び水素(H_2)を生成させることによって、化学結合の形態で持続的に発生するエネルギーを貯蔵することである。

酸素発生反応(OER)：



水素発生反応(HER)：



【0004】

式1及び式2は、pH 0、室温での水分解のための半反応を与えるものであり、これは、OERとHERを同時に推進するために供給されなければならない理論的最低電圧が1.23Vであることを示している。しかし、実際には、様々なシステム障壁及び速度障壁を克服するために追加のエネルギー（以下「過電位」と称する）が供給されなければならない。これは、OERとHERを同時にもたらすためには、1.6Vを十分上回る電圧が一般に必要であることを意味する。

【0005】

より低い実効電圧で水素及び酸素の製造を可能にする技術が開発されることが望ましい。

【0006】

水素及び酸素の製造研究の具体的な焦点は、電気化学的反応のためのエネルギー源として光を利用することである。状況によっては、これは単に、水素及び酸素製造電気化学セルにおいてバイアスを提供するための光起電力セルの使用である可能性がある。しかし、現在は、水素及び酸素の製造のための光電気化学セルの使用に実際の関心が集まっている。したがって、セル自体の中に光応答性材料が存在し、その光化学的応答がセル内での電気化学を推進する。光応答性材料は、例えば光触媒を指すこととすることができる。水からの酸素の発生に使用するのに適していることが分かっている材料にはWO₃ (W. Erbs, J. Desilvestro, E. Borgarello, M. Gratzel, J. Phys. Chem. 88, 4001(1984)を参照されたい)が含まれる。これは、光触媒活性を向上させるために他の材料と組み合わせることができる。

【0007】

多くの自然及び人工の光化学的Z-スキーム（2ステップ光励起系）では、酸化還元伝達物質が水素及び酸素の電気化学的発生を容易にするために使用され、OER開始とHER開始の間の大きな電圧ギャップが、より小さい2つのステップでトラバースできるようになる。伝達物質の使用は、単一の光触媒では水の酸化とプロトンの還元を同時に実行しなければならないという必要性を取り除き、その代わりに、OERとHERのために最適化された別個の光触媒アンサンブルと一緒に連結させる。

【0008】

光化学的Z-スキームにおける水素及び酸素の発生システムの例は、Maeda, K., Higashii, M., Lu, D., Abe, R. & Domen, K. J. Am. Chem. Soc. 132, 5858-5868 (2010)及びMaeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149-154(1994)によって記載されている。ここでは、IO₃⁻/I⁻対が、Pt担持WO₃光触媒を使用する酸素発生ステップとPt修飾オキシ窒化物光触媒を使用する水素発生ステップとの間の伝達物質として使用されている。プロセス全体はワンポットで実施され、水素及び酸素生成物は一緒に収集される。

【0009】

10

20

30

40

50

修飾WO₃触媒を用いた酸素の発生はY. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1196(2010)によって記載されている。ここでは、Fe³⁺が伝達物質として使用されており、これは還元されてFe²⁺となり、同時に酸素を生成する。この著者らは酸素の発生を向上させることだけに焦点を当てている。注目すべきことだが、還元された鉄種は、光触媒及び犠牲的電子供与体、例えば有機化合物を用いて、別個の電気化学的ステップでFe³⁺として再生することができる。したがって、この伝達物質は水素の生成とはリンクされていない。

【0010】

犠牲的伝達物質システム（水分解の際に伝達物質は破壊される）と再循環可能な伝達物質システムの両方が記載されている。しかし、記載されている伝達物質の大部分（特に最も一般的に使用されているFe²⁺/Fe³⁺システム）は、実際的な電気化学的システムで要求される高分子電解質膜に適合していない。さらに、伝達物質は溶液中で光触媒と一緒に使用され、ここで、これらの伝達物質は光活性材料に達する光を減衰させ、非生産的な逆反応に関与する。したがって典型的な伝達物質濃度は低いミリモルの範囲であり、そこではOERとHERは密に連結されたままである（一方は、他方もまたかなりの速度で進行する場合のみ起こり得る）。これは、水素と酸素が必ず同時に生成されることを意味し、一方の半反応速度は他方のその速度に依存し：通常OERが律速ステップ（RDS, rate determining step）であり、これはHERより最大で1,000倍遅い。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】W. Erbs, J. Desilvestro, E. Borgarello, M. Gratzel, J. Phys. Chem. 88, 4001(1984)

【非特許文献2】Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Abe, R. & Domen, K. J. Am. Chem. Soc. 132, 5858-5868 (2010)

【非特許文献3】Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149-154(1994)

【非特許文献4】Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1196(2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

低電位で水素と酸素を発生させるための電気化学的システム及び電気化学的方法のニーズがある。持続的に得られるエネルギー源で使用するのに適したシステム及び方法が特に望ましい。標準的な電気化学セル及び光電気化学セルでの使用に適合したシステムが特に有利である。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、有用な還元及び酸化特性を有する特定のクラスの伝達物質を特定した。これらの伝達物質は、光電気化学的手段を含む電気化学的手段を用いて、水素及び/又は酸素を発生させるための方法において、確実に且つ再生可能な形で利用することができる。

【0014】

一般的な態様では、本発明は、水からの水素及び/又は酸素の発生において、電子(e⁻)及び/又はプロトン(H⁺)を可逆的に受容することができる伝達物質の使用を提供する。一実施形態では、この伝達物質は、酸素発生反応(OER, oxygen evolution reaction)の開始と水素発生反応(HER, hydrogen evolution reaction)の開始の間にある可逆的酸化還元波を有する。還元ピークは1つ、2つ又は複数の電気酸化還元波であつてよい。

【0015】

10

20

30

40

50

一実施形態では、伝達物質は電子を受容し供与する、又は電子及びプロトンを受容し供与することができる。一実施形態では、伝達物質はポリオキソメタレート (polyoxometalate) ; 例えば $[Mo_{12}PO_4]^{3-}$ 及び $[Mo_{12}PO_4]^{5-}$ 並びにその酸性形態、例えば $H_3Mo_{12}PO_4$ 及び $H_5Mo_{12}PO_4$ である。一実施形態では、伝達物質は、そのジヒドロキシ形態と合わせたキノン化合物である。

【0016】

本明細書で説明する伝達物質は、電気化学セル内で高濃度で使用することができる。こうした濃度で、伝達物質は、水電気分解の酸素と水素の発生半反応を切り離すのに有利に使用することができる。本明細書で説明する伝達物質は、酸化的及び熱的に安定である。
10 伝達物質は、水素及び酸素が、伝達物質の酸化及び還元を介して 2 ステッププロセスで発生するようにする。これらのステップのそれぞれは、比較的低い電圧を用いて実施することができます。これは、酸素及び水素が伝達物質なしで 1 ステップで発生する方法とは対照をなすことができる。ここでは、必要とされる電圧（理論的レベルと実際的なレベルの両方で）は著しく高くなる。したがって、伝達物質を使用する方法は、電力供給が限られている状況、例えば電気の供給が不確実な発展途上国において特に適している。

【0017】

さらに、より低い電圧の使用は、電気化学セル、例えば電極の成分、膜及び他の成分の劣化の低減を伴う。

【0018】

酸素生成ステップと水素生成ステップを切り離すことは、所与の電圧に対してその生成速度が増大するという利点も有している。酸素生成と水素生成が密に連結されているシステムにおいては、一般に生成速度は低い。

【0019】

本発明者らが実施した実験は、本明細書で説明する伝達物質を組み込んだ開発されたシステムが非常に高いファラデー効率を提供できることを示している。したがって、本発明の方法は、少なくとも 90 % のファラデー効率を有しており、実質的に 100 % のファラデー効率を有することができる。

【0020】

この伝達物質は、高い電流フローを有する方法で使用するのに適している。伝達物質の使用は、本明細書で説明する電気化学的反応における物質移動の制限を伴わない。電子及び / 又はプロトンの移動速度は比較的速く、実際的な時間枠で有用な量の水素及び酸素を生成することができる。

【0021】

本発明の第 1 の態様では、水素を発生させるための方法であって、作用電極でポリオキソメタレートなどの伝達物質を酸化して、酸化されたポリオキソメタレートなどの酸化された伝達物質を得るステップと；対向電極でプロトンを還元して水素を得るステップとを含む方法を提供する。

【0022】

本発明の第 2 の態様では、酸素を発生させるための方法であって、作用電極でポリオキソメタレートなどの伝達物質を還元して、還元されたポリオキソメタレートなどの還元された伝達物質を得るステップと；対向電極で水を酸化して酸素を得るステップとを含む方法を提供する。水の酸化はプロトンも生成する。

【0023】

本発明の第 1 の態様の酸化されたポリオキソメタレートなどの酸化された伝達物質は、本発明の第 2 の態様のポリオキソメタレートなどの伝達物質と同じであってよい。本発明の第 2 の態様の還元されたポリオキソメタレートなどの還元された伝達物質は、本発明の第 1 の態様のポリオキソメタレートなどの伝達物質と同じであってよい。

【0024】

本発明の第 3 の態様では、水素及び酸素を発生させるための方法であって、本発明の第

10

20

30

40

50

1の態様による水素を発生させるステップ及び／又は本発明の第2の態様による酸素を発生させるステップを含む方法を提供する。第1及び第2の態様の方法の一方を用いない場合、水素又は酸素を発生させるための公知の方法を、第1又は第2の態様の方法の他方と組み合わせて使用することができる。水素及び酸素を発生させるステップは、別個に（非同時的に）実施することができる。まとめて、水素及び酸素を発生させるステップを、水の電気分解と称することができる。この方法では、ポリオキソメタレートなどの伝達物質は、酸素を発生させるステップと水素を発生させるステップの間での電子及びプロトンの受容、貯蔵及び供与によって伝達物質として作用する。一実施形態では、水素及び酸素の発生を2ステップ光励起（Z-スキーム）として実施することができる。

【0025】

10

上述したように、酸素発生ステップを、水素発生ステップとは非同時的に実施する。ここで、水素及び酸素を同時に生成する単一のエネルギー投入とは反対に、2つより小さいエネルギー投入を用いて水分解させて、異なる時間に水素及び酸素を生成させる。

【0026】

本発明の第1及び第2の態様の方法は、適度の電圧、例えば約1.0Vの電圧で実施することができる。本明細書で説明する方法は安全であり、小さい電力しか必要とせず、これは、例えば電力源として太陽光を利用して水素及び／又は酸素の電気化学的発生に電力を供給する光電気化学的方法と組み合わせることができる。

【0027】

20

本発明の第4の態様では、水から酸素を発生させる方法におけるe⁻受容体としての本明細書で説明するような伝達物質の使用、及び／又は水から水素を発生させる方法におけるe⁻供与体としてのポリオキソメタレートなどの伝達物質の使用を提供する。伝達物質は、e⁻について、場合によってH⁺についても、供与体及び受容体と見なすことができる。伝達物質は、電気化学セルにおけるe⁻のための貯蔵体(store)として使用することができます。伝達物質は、電気化学セルにおけるe⁻及びH⁺のための貯蔵体として使用することができます。ポリオキソメタレートなどの伝達物質はe⁻を、場合によってH⁺も、可逆的に貯蔵するのに適している。この電気化学セルは、水素及び／又は酸素の発生に適している可能性がある。

【0028】

30

本発明の第5の態様では、本明細書で説明するような伝達物質を含む電解質を提供する。この電解質は水性電解質であってよい。電解質は、例えば2以下、例えば2、1又は0のpHで酸性化された電解質であってよい。或いは、伝達物質は、中性pHで又はその近傍で使用するのに適していてよい。一実施形態では、電解質は約3～約7の範囲のpHを有することができる。

【0029】

本発明の第6の態様では、作用電極、対向電極及び本発明の第5の態様による電解質を有する電気化学セルを提供する。作用電極と対向電極は電解質空間を画定する。この空間は、半透膜で作用電極空間と対向電極空間に分けられる。この膜は伝達物質に対して非透過性である。この膜は、電解質空間の作用電極側から対向電極側（又はその逆）へのプロトンの運動を可能にする。電気化学セルは、本発明の第1及び第3の態様の方法において用途を見出すことができる。

40

【0030】

本発明の第7の態様では、水からの光誘起による酸素発生に適した第1の光触媒と、還元に適した本明細書で説明するような伝達物質を含む混合物を提供する。

【0031】

本発明の第8の態様では、水からの光誘起による水素発生に適した第2の光触媒と、酸化に適した本明細書で説明するような伝達物質を含む混合物を提供する。

【0032】

50

本発明の第9の態様では、水からの光誘起による酸素発生に適した第1の光触媒、水からの光誘起による水素発生に適した第2の光触媒並びに可逆的酸化及び還元に適した伝達

物質を含む混合物を提供する。

【0033】

本発明は、本発明の第7、第8及び第9の態様の混合物を用いた水素及び/又は酸素を発生させるための方法も提供する。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、水分解によって水素及び酸素を発生させる伝達物質ベースのアプローチの概略図である。左側のプロセス(酸素発生)は、右側のプロセス(水素発生)と同時に起こる必要はない。

【図2】図2は、 $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ (実線)及び $1\text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ (pH = 0.3、点線、これから酸素発生反応と水素発生反応の開始の位置が推測される)の、 $2\text{ mm } \text{Pt}$ 作用電極、 Pt 線対向電極並びに Ag/AgCl 参照電極を備えた3電極の単一区画の電気化学的構成についてのサイクリックボルタモグラムのグラフである。このグラフの差し込み図は、ピーク電流と、走査速度範囲 $100\sim400\text{ mV s}^{-1}$ にわたる $+0.70\text{ V}$ を中心とした可逆的な2電子波の還元及び再酸化事象についての走査速度の平方根との関係を示している。参考のために直線当てはめを記している。電位を、関係式 $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197\text{ V}$ を用いて、標準水素電極(NHE, normal hydrogen electrode)電位に変換した。

【図3】図3は、 $2\text{ mm } \text{Pt}$ 作用電極、 Pt 線対向電極及び $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ の Ag/AgCl 参照電極を備えた3電極、単一区画の電気化学的構成の様々な走査速度でのサイクリックボルタモグラムのオーバーレイである。記録された電位を、関係式 $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197\text{ V}$ を用いて標準水素電極(NHE)電位に変換した。上部の線についての走査速度は上から下へ $440, 35, 300, 250, 200, 150$ 及び 100 mV / sec である。この順番は下部の線では逆になり、 100 mV / sec の線が一番上にある。

【図4】図4は、 $1\text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ が存在する 1.8 V バイアス、及び伝達物質(作用電極区画中に存在する)として $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ をシステム中にさらに含む 1.2 V バイアスで動作するシステムについて、通過した電荷対時間の関係を示すグラフである。正電荷は作用電極での還元を示しており、負電荷は作用電極での酸化反応に対応する。作用電極は、 30 cm^2 の総面積を有する Pt 箔であった。グラフの線は、上から下へ：伝達物質を含まない -1.8 V ；伝達物質を含まない $+1.8\text{ V}$ ；伝達物質を含む -1.2 V ；及び伝達物質を含む $+1.2\text{ V}$ での構成に対応する。

【図5】図5は、 $1\text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ が存在する 3 V バイアス、及び伝達物質(作用電極区画中に存在する)として $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ をシステム中にさらに含む 2 V バイアスで動作するシステムについて、通過した電荷対時間の関係を示すグラフである。正電荷は作用電極での還元を示しており、負電荷は作用電極での酸化反応に対応する。作用電極は、 30 cm^2 の総面積を有する Pt 箔であった。グラフの線は、 $4 \times 10^{-4}\text{ s}$ で上から下へ：伝達物質を含まない -2 V ；伝達物質を含む $+3\text{ V}$ ；及び伝達物質を含む $+2\text{ V}$ での構成に対応する。

【図6】図6は、使用前、部分還元後及び完全再酸化後の伝達物質についての部分的UV-visスペクトルの重ね合せである。試料を、 $50\text{ }\mu\text{M}$ の濃度に希釈された $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}/0.5\text{ M } \text{H}_5\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ 電解質溶液から取った。左から右へ(300 nm で)、使用前、次いで再酸化(点線)後、次いで部分還元後のスペクトルである。

【図7】図7は、ITOか又はITO/WO₃の作用電極を有するシステムについて、照射時間にともなう電荷の変化を示すグラフである。複合材料ITO/WO₃対向電極は 7.5 cm^2 の面積を有し、フローティング参照構成で Pt 線作用電極と電気的に接続されている。対向電極を $1\text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ 中に配置した。作用電極を $1\text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ (黒のトレース)か又は $0.5\text{ M } \text{H}_3\text{Mo}_{1.2}\text{PO}_{4.0}$ (赤のトレース)中に配置し、これらの条件下で流れる暗電流が確認された後、照射を開始した。 $>400\text{ nm}$ で照射が開始

される時点を、グラフ上で矢印で示す。

【図 8】図 8 は、水素と酸素を同時に発生する標準的な電気化学セル（左上及び左下）と比較して、酸素発生反応（右上）及び水素発生反応（右下）における伝達物質の使用を示す概略図である。

【図 9】図 9 は、本明細書で説明するようなガスクロマトグラフィーのために使用される気密性 H 型セルの概略図である。

【図 10】図 10 は、Pt 網の作用電極及び対向電極並びに Ag / AgCl 参照電極を備えた 3 電極構成における、 $(H_3O^+)[H_4Mo_{12}PO_4]^-$ と $(H_3O^+)[H_4Mo_{12}PO_4]^-$ の 50 : 50 ミックスへの還元前（点線）及び還元後（700 nm の上の線）の 0.5 M リンモリブデン酸の試料（水で 1.0×10^{-6} M に希釈）についての波長とともに吸光度の変化を示すグラフである。次いで試料を、さらなる電荷の通過がなくなるまで電気化学的に再酸化すると、PEB 溶液はその元の黄色（実線、点線と重なっている）に戻った。スペクトル取得の直前に、これらのすべての溶液を水で 1.0×10^{-6} M に希釈した。
10

【図 11】図 11 は、2 電極構成においてプロトン - 電子緩衝物質を用いた場合とそれを用いない場合での電気化学的な酸素発生反応実験について、電位にともなう電流密度の変化を示すグラフである。酸素の発生は Pt 電極においてであった。報告する電位値は溶液の抵抗損を補正したものであった。両方の場合において、酸素発生反応（1 M H₃PO₄ 中で）を行う電極を作用電極と指定した。これは面積が 0.031 cm² のディスク電極であった。対向電極は大きな面積の Pt 網であった。対向電極は 0.5 M PEB / PEB^{*}（「PEB あり」）中か又は 1 M H₃PO₄（「PEB なし」）中に配置した。
20

【図 12】図 12 は、Pt 又はガラス状炭素作用電極を用い、伝達物質（PEB - リンモリブデン酸）を使用するか使用しない電気化学的な水素発生反応実験についての、電位にともなう電流の変化を示すグラフである。ナフィオン（Nafion）膜 H 型セルを使用した。

【図 13】図 13 は、本発明の一実施形態による水素発生方法における、電極上部空間中の水素 % の経時的变化を示すグラフである。上の線は計算（理論的）量であり、下の線は実験での測定量である。

【図 14】図 14 は、伝達物質を使用するか使用しない、電気化学的な水素発生反応実験についての、電位にともなう電流密度の変化を示すグラフである。丸印は伝達物質を使用しない実験を表す。
30

【図 15】図 15 は、1 回の完全な CV サイクル後（実線）及び 500 回のそうしたサイクル後（実線の上部にある点線）での伝達物質についての、電位にともなう電流の変化を示すグラフである。

【図 16】図 16 は、ベンゾイル化セルロース膜の H₂ に対する透過性を測定するために使用した H 型セルの概略図である。

【図 17】図 17 A は、H₂ で 100 分間バーリングし次いで水素雰囲気下でさらに 14 h 揚拌する前（600 nm の下の線）と揚拌した後（600 nm の上の線）の完全に酸化された 0.5 M リンモリブデン酸の試料の比較を示すグラフである。図 17 B は、図 17 A で示したスペクトルの差分スペクトル（バーリング後 - バーリング前）である。
40

【図 18】図 18 は、空気下（実線）と H₂ 下（点線）での 0.5 M リンモリブデン酸の CV の比較を示すグラフである。

【図 19】図 19 は、水分解によって水素及び酸素を発生させるキノンベースの伝達物質アプローチの概略図である。左側のプロセス（酸素発生）は右側のプロセス（水素発生）と同時に起こる必要はない。

【図 20】図 20 は、伝達物質のリンモリブデン酸（四角印）及び 1,4-ベンゾキノン - 2 - スルホネート（丸印）について、電圧降下の変化にともなう電流密度の変化を示すグラフである。

【図 21】図 21 は、1,4-ベンゾキノン - 2 - スルホネート伝達物質が使用されている電気化学セルの上部空間中の水素量 % の変化を示すグラフである。上の線（四角印）は、電気化学的反応における、存在する水素の理論量に対応し、下の線（丸印）は水素の
50

測定量に対応する。

【図22】図22は、水素発生反応において酸化された1,4-ベンゾキノン-2-スルホネート伝達物質について、通過した電荷の経時的变化を示すグラフである。

【図23】図23は、1,4-ベンゾキノン-2-スルホネート伝達物質の酸化と還元の反復サイクルについて、相対電流の経時的变化を示すグラフである。

【図24】図24は、酸化及び還元の1回のサイクル後と500回のサイクル後での1,4-ベンゾキノン-2-スルホネート伝達物質(キノン形態とヒドロキシ形態の1:1混合物として)についてのCVスペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明は、電気化学セルにおいて、電子供与体及び受容体として伝達物質を使用する水素及び酸素の電気化学的発生のための方法を提供する。その伝達物質はプロトン供与体及び受容体であってもよく、伝達物質は、電気化学セルにおいて、電解質のための緩衝物質として作用してもよい。伝達物質は、酸素発生反応(OER)の開始と水素発生反応(HER)の開始の間の電位で可逆的酸化還元波を有する。

【0036】

したがって、一実施形態では、本発明者らは、ポリオキソメタレートを、水素及び/又は酸素の発生のための電気化学的プロセスにおける伝達物質として使用できることを見出した。この伝達物質は、これらの電気化学的プロセスにおいて電子を可逆的に受容し供与することができ、場合により、プロトンを受容し供与することもできる。本発明者らは、キノン基を有する化合物が、こうした目的に同様に使用できることを見出した。

【0037】

酸素を発生させるステップにおいて、伝達物質はプロトン及び電子を受容することができる。次いで得られた還元されプロトン化された伝達物質は、後続の水素を発生させるステップにおいてプロトン及び電子を供与することができる。逆に、還元されプロトン化された伝達物質を、最初に水素を発生させるために使用し、次いで得られた酸化された伝達物質は、後続の酸素を発生させるステップにおいてプロトン及び電子を受容することができる。

【0038】

Ptを含む複合材料中の酸性ポリオキソメタレートの使用は、これまで、穏やかな条件下でのプロトン及び電子としての水素の貯蔵において使用するのに適していると記載されている(S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Chem. Mater. 23, 4102(2011)を参照されたい)。この開示は、水素を貯蔵するための複合材料の使用に全く限定されている。ここでは、電子の受容体及び供与体又はプロトンの受容体及び供与体として作用するポリオキソメタレートの使用は言及されていない。ポリオキソメタレートの酸化還元特性を、電気化学的方法における水素又は酸素の発生方法に有用に適用できることは提起されていない。実際、ポリオキソメタレートを、水分解を含む方法で使用することは提起されていない。

【0039】

水分解反応における触媒としてのポリオキソメタレートの使用は、これまでにも記載されている(Long et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1736による概説を参照されたい)。ここでは、速度障壁を低下させて、水素と酸素とに水分解させるために、触媒が使用されている。この方法は、電気化学的水分解システムにおいて電子及び水素の供与体及び受容体としてポリオキソメタレートを利用する本明細書で説明する方法と対比することができる。

【0040】

電気分解による水の酸化の間に生成したプロトン及び電子を可逆的に貯蔵できる伝達物質は、2つに水分解するのに必要な電圧入力を遮断するその能力のため特に魅力的である。本発明で使用するための伝達物質は、好ましくは高度に水溶性であり、水分解の間のpHを効果的に緩衝することができ、OERとHERの間に完全に可逆的で循環可能な酸化

10

20

30

40

50

還元波を有しており、それらの酸化形態と還元形態の両方で安定であり、セル内の他の成分（例えば、電極や膜）の劣化を引き起こさないものである。伝達物質を使用すると、OERはHERから切り離され、O₂とH₂が空間と時間の両方において完全に別個に生成されるようになる。この時間的な分離は、ガス不透過性であることが純粋なH₂の製造の必須要件とはならないので、酸型の（光）電気分解セルで使用できる膜のタイプの柔軟性をより高くできる。同様に、非PEBセルにおいて白金電極で達成されるものと対抗する電流密度で水溶液から水素を発生させるために、炭素電極を、還元されプロトン化されたPEBと組み合わせて使用することができる。

【0041】

水素及び酸素の製造のための方法におけるFe^{II}/Fe^{III}リレー及びI⁻/IO₃⁻リレーの使用がこれまで記載されている（Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Abe, R. & Domen, K. J. Am. Chem. Soc. 132, 5858-5868(2010)を参照されたい）。しかし、これらのリレーは、両方が同時に作動できるように、1つはOERのために1つはHERのために、「化学ワイヤー」で2つの異なる半導体に接続されている。本明細書で示すように、Fe^{II}/Fe^{III}リレーもI⁻/IO₃⁻リレーも本発明における伝達物質として使用するのに適していない。

10

【0042】

実際、I⁻/IO₃⁻リレーについての従来の研究は疑わしいと考えられている。元の研究では、I⁻/IO₃⁻を、HERのための光電陰極とOERのための光電陽極の間で電子を往復させるために使用できることが提案されていた。しかし、Skolnikは後の検討で、酸素の大部分は酸化還元伝達物質IO₃⁻の光分解によってもたらされるようであると指摘している。この伝達物質は、新しい石英反応器を介して送られた紫外線によって光分解されている。したがって、リレーでは、許容されるレベルの水素を製造できないという明らかな証拠がある。

20

【0043】

伝達物質

一実施形態では、伝達物質への参照は還元された伝達物質への参照である。したがって、こうした伝達物質を（酸化された伝達物質を得るために）酸化することができる。一実施形態では、伝達物質への参照は酸化された伝達物質への参照である。したがって、こうした伝達物質を（還元された伝達物質を得るために）還元することができる。当業者に明らかのように、この状況は参照が、伝達物質の還元形態を目的としているか又は酸化形態を目的としているどうかを表すことになる。水素及び酸素の発生の方法などのいくつかの実施形態では、伝達物質は、対として作用し、酸化形態と還元形態の間で相互変換され、これは電気化学セル内で起こることができる。

30

【0044】

伝達物質は酸化的に安定であり、好ましくは熱的にも安定である。本発明は、その酸化状態が一方の状態から他方の状態への酸化又は還元によってアクセスされ得る、（少なくとも）2つの異なる酸化状態を有する伝達物質を使用する。特に、伝達物質は、酸化形態と還元形態の両方において熱的に且つ酸化的に安定である。伝達物質は、電子的セル内他の成分（例えば、電極及び電解質の他の成分）と最小限の交差反応性を有する。伝達物質は、光、特に可視光に対しても安定であり得る。酸素及び水素の製造における最近の展開では、その方法のための起電力を提供するのに光活性成分が使用されるので、この特性は有用である。太陽光などの可視光源による照明に対して安定な伝達物質が特に望ましい。

40

【0045】

一実施形態では、本発明で使用するための伝達物質はポリオキソメタレートである。ポリオキソメタレートは遷移金属クラスターのオキソアニオンである。一実施形態では、ポリオキソメタレートは酸性のポリオキソメタレートであり、ポリオキソメタレートへの参照はそれに応じて解釈することができる。伝達物質として使用するためのポリオキソメタレート及びその酸形態は、熱的に且つ酸化的に安定である。

50

【0046】

他の実施形態では、本発明で使用するための伝達物質は、キノン基を有する化合物（キノン化合物）である。キノン化合物の還元形態は、1,4-ジヒドロキシベンゼン又は1,2-ジヒドロキシベンゼン基を有する化合物である。キノン化合物は、その化合物を水性電解質に可溶化させることができるヒドロキシル、アミノ、カルボキシ、サルフェート及びポリ（アルキレングリコール）基などの官能基を含むことができる。

【0047】

本発明者らは、還元形態又は酸化形態のポリオキソメタレートは、周囲実験室条件下（とりわけ、熱、光、圧力及び湿度に関して）で少なくとも25日間、感知できるほどの分解なしで貯蔵できることを見出した。ポリオキソメタレートの完全性は、例えばUV-VIS及びNMR分光法（例えば³¹P-NMR、ここでP原子はポリオキソメタレートクラスター中に存在する）などの標準的な分析手法を用いて経時的に測定することができる。同様の手法を、他の伝達物質の完全性を試験するために用いることができる。伝達物質の完全性は、伝達物質を、本発明による酸素及び水素の発生ステップを複数回の反復サイクルで用いて試験することができることも理解されよう。複数回、例えば4回以上のサイクルで、伝達物質は、感知できるほどの劣化なしで存在することができる。例えば、これらのサイクル後に85%以上、例えば90%以上の伝達物質が存在することができる。

10

【0048】

一実施形態では、酸化形態の伝達物質、例えばポリオキソメタレートの少なくとも1個の電子還元によって還元形態がもたらされる。一実施形態では、酸化形態の少なくとも2個の電子還元によって還元形態がもたらされる。より高い電子受容及び供与密度を有するので、こうした伝達物質は有益である。したがって、1個のクラスター分子は2個以上の電子を「保持」することができる。

20

【0049】

一実施形態では、ポリオキソメタレートなどの伝達物質の還元又は酸化は、伝達物質への又はそれからのH⁺の獲得又は喪失を伴うことができる。ここで、伝達物質はH⁺の供与体及び/又は受容体である。一実施形態では、還元又は酸化は、伝達物質への又はそれからの2つ以上のH⁺の獲得又は喪失を伴う。こうした伝達物質は、より高いプロトン受容及び供与密度を有するので有益である。したがって、ポリオキソメタレートクラスター又はキノン化合物などの伝達物質は、2つ以上のプロトンを「保持する」ことができる。以下で説明するように、H⁺を供与及び受容することができる伝達物質は、電気化学的反応間の電解質における緩衝物質として働くことができる。

30

【0050】

一実施形態では、伝達物質はプロトン及び電子の供与体及び受容体である。ここで、伝達物質を、プロトン電子緩衝物質（PEB, proton electron buffer）と称することができる。

【0051】

伝達物質がプロトンを受容又は供与する能力は、本発明のシステム及び方法において有用な利益を提供する。伝達物質は、酸素製造方法において発生するプロトンを受容することによって、電解質に対するpH緩衝物質として働く能力を有する。逆に、水素発生法においてプロトンが消費されるので、伝達物質は、プロトンをそのシステムに供与することができる。

40

【0052】

有利なことに、本明細書で説明する伝達物質の一部は、電子とプロトンの両方のための供与体、受容体及び貯蔵体として機能することができる。いくつかの実施形態では、伝達物質は、電子のための供与体、受容体及び貯蔵体としての役割を果たすことができる。水素をもたらす還元反応のためのプロトンの供給源は、伝達物質以外の供給源によって提供することができる。適切な電解質又は組成物を、この目的のために提供することができる。一実施形態では、緩衝物質は、必要に応じて、プロトンを受容及び供与するために提供

50

される。

【 0 0 5 3 】

還元形態及び酸化形態の伝達物質は水に可溶性であり、酸性化した水に可溶性である。したがって、伝達物質の酸化又は還元は、電気化学セル又は組成物中で不溶性物質を生成しない。

【 0 0 5 4 】

伝達物質はアニオンであってよい。酸化された状態の伝達物質の電荷は - 1 以下、例えば - 2 、 - 3 、 - 4 である。一実施形態では、酸化された状態は - 3 の電荷をもつ。一実施形態では、還元された状態の伝達物質の電荷は、酸化された状態の伝達物質の電荷より 1 以上、例えば 2 以上又は 3 以上低い。したがって、酸化された状態が - 3 の電荷をもつ場合、還元された状態は - 5 の電荷をもつことができる。一実施形態では、還元された状態は - 5 の電荷をもつ。10

【 0 0 5 5 】

一実施形態では、伝達物質は、酸素発生反応 (OER) の開始と水素発生反応 (HER) の開始の間の電位で、2 電子波などの可逆的酸化還元波を有する。一実施形態では、伝達物質は、 + 0 . 3 ~ + 0 . 9 V 対 NHE の範囲にある可逆的酸化還元波を有する。還元ピークは、1 つ、2 つ又は複数の電気酸化還元波であってよい。一実施形態では、酸化還元波は、 + 0 . 4 ~ + 0 . 8 V 対 NHE の範囲又は + 0 . 5 ~ + 0 . 7 V 対 NHE の範囲にある。可逆的酸化還元波は、例えば、当業者に公知のサイクリックボルタンメトリー実験を用いて実験的に決定することができる。ここでいう電位は、0 ~ 3 、例えば 1 ~ 2 の範囲の pH を有する電解質中、伝達物質で測定された電位を指すことができる。20

【 0 0 5 6 】

伝達物質の還元ピーク又はピーク（複数）の位置は、当業者に周知のサイクリックボルタンメトリーを用いて決定することができる。その電位は、NHEとの関連で表すことができる。

【 0 0 5 7 】

伝達物質還元波の位置についての値は、例えば約 0 . 3 の pH で、伝達物質の酸性溶液について決定することができる。

【 0 0 5 8 】

一実施形態では、伝達物質は、酸素発生反応 (OER) の開始と水素発生反応 (HER) の開始の間の電位の範囲だけで 2 つの酸化状態で存在する。30

【 0 0 5 9 】

一実施形態では、酸素発生反応 (OER) の開始と水素発生反応 (HER) の開始の間の電位での伝達物質の酸化は単一の酸化生成物をもたらす。同じ電位の範囲内で、酸化された伝達物質はさらに酸化されないことが好ましい。

【 0 0 6 0 】

一実施形態では、酸素発生反応 (OER) の開始と水素発生反応 (HER) の開始の間の電位での伝達物質の還元は単一の還元生成物をもたらす。同じ電位の範囲内で、還元された伝達物質はさらに還元されないことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

一実施形態では、伝達物質を、最大で 6 以下、最大で 5 以下、最大で 4 以下、最大で 3 以下又は最大で 2 以下の pH を有する電解質中で使用する。40

【 0 0 6 2 】

一実施形態では、伝達物質を、少なくとも 0 . 1 、少なくとも 0 . 2 又は少なくとも 0 . 3 の pH を有する電解質中で使用する。

【 0 0 6 3 】

一実施形態では、伝達物質を、上記の値から選択される上限値及び下限値を有する範囲の pH を有する電解質中で使用する。

【 0 0 6 4 】

一実施形態では、伝達物質は緩衝物質である。したがって、使用する場合、伝達物質は50

プロトンを受容し供与するのに適している。使用する場合、伝達物質は、電気化学的反応の間、電解質溶液の pH を実質的に維持することができる。上述したように、本明細書で説明する伝達物質は、電子とプロトンの両方のための供与体、受容体及び貯蔵体として機能することができる。本発明者らは、水素及び / 又は酸素発生反応が、場によって、電解質が例えれば伝達物質自体で緩衝される条件下で実施されることを立証した。

【0065】

伝達物質は色がついていてよい、即ち伝達物質は、可視スペクトルで光を吸収することができる。

【0066】

一実施形態では、伝達物質の還元形態と酸化形態は異なった色である。こうした変化は
、ポリオキソメタレートなどの特定の伝達物質の有用な特徴である。酸化又は還元された
伝達物質の量が増大するのにしたがって、電解質の色は変化し得る。電解質の色の変化は
、反応の進行及び電解質での伝達物質の変換の有用な指標となる可能性がある。さらに、
本発明のいくつかの実施形態では、伝達物質は、膜によって電解質空間の作用電極部分に
保持される。伝達物質が電解質空間の対向電極領域へ移動できるようになるほど膜の完全
性が低下した場合、操作者は、これを、対向電極領域内の電解質での色の変化又は色の出
現として容易に検出することができる。

【0067】

一実施形態では、伝達物質は少なくとも 10 個の原子、少なくとも 15 個の原子又は少
なくとも 20 個の原子を有する。

10

【0068】

一実施形態では、伝達物質は少なくとも 3 個の酸素原子、少なくとも 4 個の酸素原子又
は少なくとも 5 個の酸素原子を有する。

【0069】

一実施形態では、伝達物質は少なくとも 100 、少なくとも 150 、少なくとも 200
又は少なくとも 500 の分子量を有する。

【0070】

一実施形態では、伝達物質は Fe 原子を含有しない。

【0071】

一実施形態では、伝達物質は I 原子を含有しない。

20

【0072】

一実施形態では、伝達物質は、プロトン化されて中性生成物をもたらすことができるア
ニオンである。その中性生成物は、標準圧力及び温度 (S T P , standard pressure and
temperature ; 15 °C , 101.325 kPa) で液体であっても固体であってもよい。

【0073】

上述したように、伝達物質はポリオキソメタレートであってもよい。

【0074】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは少なくとも 2 、 3 、 6 、 7 、 12 、 18 、 2
4 、 30 又は 132 個の金属原子を含む。

【0075】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは 2 、 3 、 6 、 7 、 12 、 18 、 24 、 30 又
は 132 個の金属原子を含む。

30

【0076】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは 6 、 7 、 12 、 18 、 30 又は 132 個の金
属原子を含む。

【0077】

酸素原子の数は、ポリオキソメタレート中に存在する金属原子の数及びクラスターがと
る具体的な構造によって決定される。

【0078】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは 12 個の金属原子を有する。この実施形態で

40

50

は、クラスターは40個の酸素原子を含むことができる。

【0079】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは18個の金属原子を有する。この実施形態では、クラスターは54個の酸素原子を含むことができる。

【0080】

ポリオキソメタレートは、大部分を占める金属原子成分並びにP、Si、S、Ge、W、V、Mo、Mn、Se、Te、As、Sb、Sn及びTiから選択される1個又は2個以上の他のヘテロ原子成分を有することができる。

【0081】

ポリオキソメタレートは、大部分を占める金属原子成分並びにW、V、Mo、Nb、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Pb、Al及びHgから選択される1個又は2個以上の他のヘテロ原子成分を有することができる。 10

【0082】

一実施形態では、ポリオキソメタレート中の金属原子は、W、Mo、V及びNb並びにその組合せからなる群から選択される。

【0083】

一実施形態では、ポリオキソメタレート中の金属原子は、Mo及びV並びにその組合せからなる群から選択される。

【0084】

一実施形態では、ポリオキソメタレート中の金属原子はMo原子である。 20

【0085】

存在するW、Mo、V及び/又はNb原子のいずれかに加えて、ポリオキソメタレートはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及び/又はZnをさらに含むことができる。

【0086】

存在するW、Mo、V及び/又はNb原子のいずれかに加えて、ポリオキソメタレートはSn、Pb、Al及び/又はHgをさらに含むことができる。

【0087】

上記のタイプのポリオキソメタレートは、それらが地球上に豊富にある元素(earth-abundant element)からなる点で特に好ましい。 30

【0088】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは式 $[M_{1,2}O_{4,0}X]^n^-$ からなる。ここで、MはMo、W若しくはVなどの金属又はその混合物であり、XはP又はSであり、nは必要に応じて3、4、5又は6である。

【0089】

一実施形態では、ポリオキソメタレートは式 $H_mM_{1,2}O_{4,0}X$ からなる。ここで、mは必要に応じて3、4、5又は6であり、MはMo、W若しくはVなどの金属又はその混合物であり、XはP又はSiである。

【0090】

ポリオキソメタレート中の金属原子は同じであっても異なっていてもよい。一般に、金属原子は同じである。 40

【0091】

一実施形態では、伝達物質は $[Mo_{1,2}PO_{4,0}]^{3-}$ 又は $[Mo_{1,2}PO_{4,0}]^{5-}$ 及びその酸性形態、例えば $H_3Mo_{1,2}PO_{4,0}$ 又は $H_5Mo_{1,2}PO_{4,0}$ である。 $[Mo_{1,2}PO_{4,0}]^{3-}$ 及び $[Mo_{1,2}PO_{4,0}]^{5-}$ (及びその酸形態)は、酸化還元対として使用することができる。したがって、前者は後者へ容易に変換させることができ、またその逆も可能である。文脈にしたがって、前者を還元されたポリオキソメタレートと称することができ、後者を酸化されたポリオキソメタレートと称することができる。 $H_3Mo_{1,2}PO_{4,0}$ はpH0.3で(H_3O^+) $[H_2Mo_{1,2}PO_{4,0}]^-$ である。

【0092】

リンモリブデン酸は、以下のいくつかの理由から、水分解のための伝達物質の役割に非常に適している：室温で水に高度に可溶性である（高い濃度が受け入れ可能である）、対カチオンだけがH⁺である形態で市販されている、電気分解の間に分解する恐れのある容易に酸化される部分を含有しない、酸素発生反応の開始と水素発生反応の開始の間の電位でいくつかの可逆的2電子波を有する、還元されたとき電荷を釣り合わせるプロトンを受容する（したがって、これは水分解の間の溶液pHを緩衝させるはずである）、検討するpH範囲内で組成的に安定であることが公知である（G. A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 13, 267(1974)を参照されたい）、及び2電子還元形態の(H₃O⁺) [H₄Mo₁₂PO₄₀]⁻が室温、空气中で酸素と徐々にしか反応しない、即ち、酸化形態と第1の還元形態がどちらも周囲条件下で安定なはずである。

10

【0093】

一実施形態では、伝達物質はキノン化合物である。キノン化合物は、1,4-ベンゾキノン基又は1,2-ベンゾキノン基であってよいベンゾキノン基を含む。1,4-ベンゾキノン基が好ましい。1,4-ベンゾキノン基が存在する化合物の例は含む。

【0094】

キノン化合物は、例えばその酸化形態と還元形態の両方においてアニオン性であってよい。キノン化合物は、アニオン性官能基、例えばサルフェート又はカルボキシレート官能基を含むことができる。

【0095】

キノン化合物への参照には、必要に応じて、1,4-ジヒドロキシベンゼン又は1,2-ジヒドロキシベンゼン基を有する化合物への参照が含まれる。したがって、酸素を発生させる反応では、キノン化合物は還元されてジヒドロキシベンゼン形態となる。水素を発生させる反応では、ジヒドロキシベンゼン化合物は酸化されてキノン形態となる。

20

【0096】

キノン化合物は、その化合物を水性電解質に可溶化させることができるヒドロキシリ、アミノ、カルボキシ、サルフェート及びポリ（アルキレングリコール）基などの官能基を含むことができる。

【0097】

本発明者らは、本発明で使用するためのポリオキソメタレート及びキノン化合物などの伝達物質が、膜の劣化を引き起こさないことを見出した。本発明者らは、水性電解質溶液中で少なくとも5週間ポリオキソメタレートに曝露した後でも、膜は損なわれない今まであることを立証した。

30

【0098】

ポリオキソメタレートの酸化及び還元は、色の変化を伴うことができる。色の変化は、例えば、クラスター内の異なる酸化状態の金属間の価電子帯の電荷移動（intervalence charge transfer）に付随する吸収帯の出現／消失を伴う。

【0099】

ポリオキソメタレートは市販されており、また、必要に応じて、G. A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 13, 267(1974)によって記載されているものなどの標準的な手法を用いて調製することができる。有用なことに、他のポリオキソメタレート構造物の調製、同定及び使用はLong et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1736によって概説されている。

40

【0100】

キノン化合物は商業的供給源から容易に入手することができ、また当業者に公知の標準的な手法を用いて調製することができる。

【0101】

電極

水素及び／又は酸素の発生のシステムにおいて使用するための電極は当技術分野で十分に記載されている（例えば、早期の例としてA. Damjanovic, A. Dey, J. O'M. Bockris,

50

J. Electrochem. Soc. 113, 739(1966)を参照されたい)。本発明で使用するための電極には、白金、酸化白金、パラジウム、イリジウム、酸化イリジウム、インジウム - 酸化スズ及び / 又は炭素及び三酸化タンゲステンを含む又はこれらからなるものが含まれる。

【0102】

他の電極も使用するのに適しているが、そうした電極は、好ましくは強酸に耐性のあるものでなければならない。電極の選択は、水素又は酸素発生方法の性質に依存する。したがって、本明細書で説明するように、水素及び酸素の光電気化学的発生のための方法が提供される。そうした方法には、半導体型の電極又は光触媒のコーティングを有する電極の使用を求めることができる。

【0103】

一般に、本発明の電極は Fe を含有しない。ステンレス鋼電極などの鉄含有電極の使用は、中での膜完全性の喪失を伴っている (A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, Electrochim. Acta 48, 1543(2003)を参照されたい)。本明細書で説明する方法は、例えば 0 ~ 2 の pH での酸性化された電解質の使用も含むことができる。したがって、使用のために選択される電極は、酸劣化に対して実質的に耐性のあるものでなければならない。

10

【0104】

本明細書で説明するような作用電極は、そこで伝達物質が酸化又は還元される電極である。本明細書で説明するような対向電極は、そこで水素又は酸素を発生させることができる電極である。

20

【0105】

伝達物質がそこで還元される方法では、作用電極は陰極 (cathode) であってよい。伝達物質がそこで酸化される方法では、作用電極は陽極 (anode) であってよい。

【0106】

本発明の一実施形態では、作用電極は白金又は白金含有電極である。或いは、作用電極は炭素電極であってよい。本発明の一実施形態では、対向電極は白金又は白金含有電極である。これらの実施形態では、電気化学的反応のための電力源は、外部電源によって提供される。

【0107】

電極材料は、酸素発生反応又は水素発生反応におけるその適合性で選択することができる。例えば、白金は、水素発生反応のための陰極での使用に特に適している。イリジウム又は酸化イリジウムは、酸素発生反応のための陽極での使用に特に適している。或いは、酸素及び水素を発生させるステップのための電極は同じものであってよい。例えば、電極は、これらの状況下で白金であってよい。

30

【0108】

本発明の一実施形態では、酸素及び水素の別個 (非同時) の発生のための方法を提供する。この方法では、これらの生成物の発生のために使用される電気化学セルは同じものであってよい。酸素及び水素の発生のための対向電極は同じ電極である。必要に応じて、印加されるバイアスの反転は、対向電極を陰極から陽極へ (又はその逆) 変える。セル構成の複雑な変更を要することなく、同じ電気化学セルを、水素と酸素を別個の時点で発生させるのに使用できるということは、本発明のシステムの利点である。

40

【0109】

白金などの金属を含有しない電極の使用は、装置コストを最小化するという点で有利である。しかし、白金及びそうした他の電極の使用に伴う電気化学的な利益もあり得る。より高い電力効率を含むことができるこれらの利益は、全般的により効率の高いシステムを提供することができる。したがって、電極を、単に電極を用意するコストだけでなく、その使用によってもたらされるより広範な利益を視野に入れて選択することができる。こうした考え方は当業者に明らかであろう。

【0110】

作用電極又は対向電極は、ワイヤー、シート (若しくは箔) 又は網の形態であってよい

50

。

【 0 1 1 1 】

他の実施形態では、対向電極は光起電力電極である。したがって、この電極は光反応性の材料であるか又はそれを含む。この材料は光触媒と称することができる。適切な波長の光を電極に当てるとき、光反応性材料中で自由電荷担体、電子及び正孔が生成する。本発明では、この電極は可視(400~750 nm)又は紫外(10~400 nm)光を吸収する。したがって、この電極を、電気化学的な変化が起こる入射太陽光と一緒に使用することができます。

【 0 1 1 2 】

光電陽極及び光電陰極の電極で使用するための多くの光反応性材料は公知であり、これらはWalter, M. G. et al. Chem. Rev. 110, 6446-6473(2010)により論じられている。

10

【 0 1 1 3 】

光反応性材料の選択は、電気化学セルにおける対向電極の役割をもとにすることができる。酸素発生光触媒として作用する対向電極は、伝導及び価電子帯のエネルギーレベルをもとにして選択することができる。これらのエネルギー帯は、水の酸化電位に対して有利に位置していてよい。同様に、水素発生光触媒として作用する対向電極は、伝導及び価電子帯のエネルギーレベルをもとにして選択することができる。これらのエネルギー帯は、プロトン還元電位に対して有利に位置していてよい。

【 0 1 1 4 】

例えば、WO₃光触媒を酸素発生用に使用することができ、適切に修飾されたTiO₂を水素発生用に使用することができる(Gratzelによって概説されているように)。

20

【 0 1 1 5 】

一実施形態では、作用電極は、WO₃を、場合により他の成分と一緒に含む。他の成分は金属又は金属酸化物若しくは金属窒化物(とりわけ)であってよく、これらを添加して、光触媒の全体的変換効率を増大させる。

【 0 1 1 6 】

光触媒は、電極の外層として存在してもよい。一実施形態では、光触媒は導電性の透明基板上に提供される。透明性は可視及び/又はUV光での透明性を指すことができる。一実施形態では、基板はインジウム-酸化スズ(ITO, indium-tin oxide)基板である。こうした電極は、酸素を発生させるステップにおける陽極として使用するのに適している。

30

【 0 1 1 7 】

参照電極を、本発明の電極セル中に含むことができる。この参照電極は標準的な銀/塩化銀電極であってよい。参照電極は、妥当なイオンを含む適切な緩衝物質の存在下で参照電極として動作可能である疑似参照電極であってよい。

【 0 1 1 8 】

作用電極と対向電極は参照電極と一緒にになって、電解質空間を画定する。使用する場合、電極は、前記電解質空間中で電解質と電気的に接触している。電解質は本明細書で説明する通りである。

【 0 1 1 9 】

40

電気化学セル

本発明の一態様では、作用電極、対向電極、場合により参照電極及び電解質を含む電気化学セルを提供する。この電解質は本明細書で説明するような伝達物質を含む。対向電極及び作用電極は電気的接続に適しているか、又は電気的に接続されている。

【 0 1 2 0 】

作用電極及び対向電極は、その中に電解質が提供される電気化学的空間を画定する。一実施形態では、その電気化学的空間は半透膜で分割されて、作用電極電解質空間と対向電極電解質空間を提供する。伝達物質は作用電極電解質空間中に提供される。伝達物質は、対向電極空間中には提供されない。この半透膜は、作用電極電解質空間から対向電極電解質空間へ移動する、伝達物質(酸化形態か又は還元形態のどちらかで)の移動を阻止する

50

。それによって、伝達物質が対向電極表面と接触するのが阻止される。

【0121】

それによって伝達物質がセルの対向電極側から分離される構成は、伝達物質が、対向電極で起こる化学反応を妨げる恐れがないという点で有利である。水素及び／又は酸素の光電気化学的発生をもとにしたこうしたセルでは、伝達物質は、光化学反応が起こる電解質空間の側から隔てられた状態で保持されている。伝達物質は、そこで光触媒が光を吸収する波長と重なった波長で光を吸収することができる。したがって、伝達物質が光化学反応を妨げるのが阻止される。

【0122】

本発明のいくつかの実施形態では、伝達物質が光を吸収する波長は、光触媒が光を吸収する波長と十分に異なっていてよい。ここで、伝達物質をセルの作用電極側で必ずしも保持しておく必要はない。しかし、本発明者らは、システムでの交差反応を制限するために、伝達物質が対向電極と接触するのを阻止することが好ましいと考える。10

【0123】

作用電極と対向電極は電気的に接続されているか又は接続可能である。

【0124】

一実施形態では、電気化学セルは電圧供給源（又は電力供給源）をさらに含むことができる。電圧供給源は、作用電極と対向電極、又は存在する場合、参照電極との間に一定のバイアスが供給されるように適合されていることが好ましい。電圧供給源は、最大で2.0Vの一定のバイアスが供給されるように適合される。一実施形態では、電圧供給源は、およそ1.0Vの一定のバイアスが供給されるように適合される。電圧供給源は、必要に応じて可逆的である。20

【0125】

一実施形態では、電気化学セルはその電力を外部光源、特に太陽光から得る。一実施形態では、電極は、例えば光起電力デバイスと電気的に接続されている。他の実施形態では、対向電極には、電気化学セルにおいて使用するのに適した、光活性化可能な材料が提供される。そうした電極は上記した通りである。

【0126】

電気化学セルは、電流をモニタリングする検出器をさらに備えることができる。電気化学セルは、電圧供給源及びその供給タイミングを制御する制御装置をさらに備えることができる。30

【0127】

電解質

本発明は、伝達物質を使用する、水から酸素及び／又は水素の発生に関する。したがって、電解質は水性電解質である。

【0128】

この電解質は伝達物質を含む。伝達物質は、最大で1.0、最大で1.5又は最大で2.0Mの濃度で存在することができる。伝達物質は、少なくとも0.1、少なくとも0.2、少なくとも0.3又は少なくとも0.5Mの濃度で存在することができる。伝達物質は、上記の上限値及び下限値から選択される範囲、例えば0.5～2.0Mの濃度で存在することができる。一実施形態では、伝達物質は約0.5Mの濃度で存在する。40

【0129】

一実施形態では、この濃度は、電解質空間の作用電極空間中での伝達物質の濃度を指す。

【0130】

原則として、水電気分解は、いかなるpHでも、即ち非常に塩基性又は酸性の条件下又は中性pHで実施することができる。これらのうち、後者の2つのアプローチは、プロトン交換膜電解槽（PEME, proton exchange membrane electrolyser）内での環境に適している。そこでは、水は陽極で酸化されてプロトン及び酸素を生成し、プロトンと電子は陰極で合わさって水素を生成する。高pHのアルカリ性電解槽より優れるPEMEの利50

点は、高い電流密度（P E M E の約 2 A cm^{-2} 対典型的なアルカリ電解槽の約 0.2 A cm^{-2} ）、広い範囲の電力負荷（power loading）の可能性（広い範囲の入力電力にわたって P E M E を有用にする）及び電力入力変化に対して P E M E を高度に応答性の高いものにする、速い電力増大／電力低下速度である。さらに、P E M E は、そのアルカリ性の対応物より効率的である（したがって生成水素容積当たり、より少ない電力しか使用しない）傾向がある。これらの因子は一緒にになって、P E M E を、再生可能資源によって供給される断続的なエネルギーなどの電力及び／又は期間に関して電力入力が変動する用途に理想的に適合したものにしている（Kanan, M. W. & Nocera, D. G. Science 321, 1072-1075(2008)、Atlam, O. Int. J. Hydrogen Energy 34, 6589-6595(2009)を参照されたい）。

10

【0131】

電解質は酸性であってよい。一実施形態では、電解質は、最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3 又は最大で 2 の pH を有する。

【0132】

一実施形態では、電気化学的反応において使用される電解質は、最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3 又は最大で 2 の pH を有する。

【0133】

一実施形態では、電解質は、少なくとも 0.1、少なくとも 0.2 又は少なくとも 0.3 の pH を有する。

【0134】

一実施形態では、電解質は、上記値から選択される上限値と下限値を有する範囲の pH を有する。

20

【0135】

一実施形態では、電解質の pH は 0 ~ 2 の範囲である。

【0136】

一実施形態では、電解質の pH は約 0 又は約 1 である。実質的に中性の pH を有する電解質も使用することができる。

【0137】

一実施形態では、電解質は H_3PO_4 水溶液である。

【0138】

一実施形態では、電解質は 1.0 M H_3PO_4 水溶液である。

30

【0139】

電解質の pH は、電気化学反応が開始される前、即ち水素又は酸素発生が始まる前の pH を指すことができる。或いは、その pH は、水素又は酸素発生プロセス中の電解質の pH を指すことができる。

【0140】

電解質は、緩衝されていてよい。緩衝物質は、電気化学的プロセスを通して電解質の pH を維持するために提供される。本発明者らは、伝達物質自体が、電解質を緩衝させるように作用させることができることを発見した。本明細書で説明するように、伝達物質はプロトンを受容し供与し、それによって電解質溶液の pH を制御することができる。

40

【0141】

一実施形態では、この緩衝物質は、電気化学的反応の間、電解質溶液の pH を実質的に一定のレベルに保持せしめるのに適している。例えば、伝達物質がプロトンを供与し受容することができる場合、伝達物質自体がこの機能を果たすことができる。一実施形態では、電気化学的反応の間の電解質の pH の変化は、1 unit 未満、0.5 unit 未満、0.3 unit 未満、0.2 unit 未満又は 0.1 unit 未満の pH であってよい。

【0142】

本明細書で説明するように、本発明の電気化学セルは電解質空間を含む。その空間は、膜によって作用電極領域と対向電極領域に分けられる。膜は、その酸化形態及び還元形態での電解質領域の一方の側から他方の側への伝達物質の移動を阻止する。したがって、一

50

方の電解質領域中の電解質の組成が、他方の領域中の電解質空間の組成と異なることになることを理解されよう。

【0143】

電解質の調製のための方法は当業者に明らかであろう。

【0144】

膜

膜は、電気化学セルの作用電極側（作用電極電解質空間）から、電気化学セルの対向電極側（対向電極電解質空間）への伝達物質の移動を阻止するために提供される。この膜は、プロトンなどの他のイオンが、作用電極電解質空間を対向電極電解質空間の方へ移動する動き、その逆に移動する動きは許容する。

10

【0145】

一実施形態では、膜はカチオン透過性膜である。

【0146】

一実施形態では、膜はプロトン透過性膜である。

【0147】

一実施形態では、膜は、200以上、500以上又は1,000以上の分子量を有する分子に対して非透過性である膜である。

【0148】

膜は、その膜がそれを通る伝達物質の移動を阻止することができるが、それを通るカチオン、特にプロトンの移動は許容することができる限り、特に限定されない。したがって、膜は、伝達物質に対して非透過性であるということができる。

20

【0149】

本発明の場合に使用するのに適しているものは、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマー-コポリマーを含有する膜である。ナフィオン（Nafion）膜は、このタイプの市販されている膜の例である。

【0150】

一実施形態では、膜は、官能基化されたセルロース膜を含むセルロース膜である。一実施形態では、膜はベンゾイル化されたセルロース膜である。

【0151】

高電圧では、膜材料は劣化する危険性がある。本発明は、それによって膜材料が劣化する可能性が最小化される比較的低電圧の使用を提供する。鉄含有電極の使用は経時的な膜完全性の喪失を伴っている。したがって、本明細書で説明する電気化学セルにおいては、鉄含有電極の使用は必要に応じて回避される。

30

【0152】

伝達物質の使用

本発明の一態様では、本明細書で説明するセルなどの電気化学セルにおける e^- のための貯蔵体としての本明細書で説明するような伝達物質を提供する。ポリオキソメタレートなどの伝達物質は、 e^- を可逆的に貯蔵するのに適している。したがって、ポリオキソメタレートなどの伝達物質は e^- 受容体であり、 e^- 供与体である。一実施形態では、本明細書で説明するセルなどの電気化学セルにおける e^- 及び H^+ のための貯蔵体としての本明細書で説明するような伝達物質。ポリオキソメタレートなどの伝達物質は H^+ 及び e^- を可逆的に貯蔵するのに適している。したがって、ポリオキソメタレートなどの伝達物質は H^+ 及び e^- の受容体であり、 H^+ 及び e^- の供与体である。より一般的には、水から水素及び/又は酸素を製造するための方法において、伝達物質は、場合によって H^+ と一緒に、電子の供与体又は受容体として働くことができる。

40

【0153】

ポリオキソメタレートなどの伝達物質は、そこで必要に応じて他の種が酸化される他の半反応と組み合わせて還元することができる。次いで、還元されたポリオキソメタレートなどの適切に還元された伝達物質を、そこで必要に応じて他の種が還元される他の半反応と組み合わせて酸化することができる（これは、初期の還元とは時間及び空間において別

50

個に行うことができる)。同様に、ポリオキソメタレートなどの伝達物質を、そこで、必要に応じて他の種が還元される他の半反応と組み合わせて酸化することができる。次いで、酸化されたポリオキソメタレートなどの適切に酸化された伝達物質を、そこで必要に応じて他の種が酸化される他の半反応と組み合わせて還元することができる(これは、初期の酸化とは時間及び空間において別個に行うことができる)。

【0154】

本発明において、他の半反応は、水からの水素及び酸素の発生に関する。したがって、他の種が還元される場合、これは、プロトンの還元によって水素が得られるこ¹⁰とを指している。したがって、他の種が酸化される場合、これは、水の酸化によって酸素が得られる(プロトンと一緒に)ことを指している。

【0155】

伝達物質を電気化学セルにおいて使用して、水から水素及び/又は酸素を発生させること¹⁵ができる。伝達物質は同じ目的のために、光活性触媒と組み合わせて使用することもできる。

【0156】

上述したように、S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Chem. Mater. 23, 4102(2011)は、ポリオキソメタレートを、水素のための貯蔵媒体として他の金属種(例えば、Pt)と一緒に使用することを記載している。本明細書でのポリオキソメタレートの使用を、S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Chem. Mater. 23, 4102(2011)が記載している使用と対比させることができる。従来技術では、ポリオキソメタレートは、水素を受容し供与するものとして記載されている。著者らは、水素がその中に貯蔵される形態をプロトン及び電子として記述している。著者らは、水素が他の種上で解離し、プロトン及び電子がポリオキソメタレートのバルク中に拡散すると推測している。この文献は、電気化学セルにおける、電子及びプロトンを直接受容し供与するためのポリオキソメタレートの使用については述べていない。むしろ、S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Chem. Mater. 23, 4102(2011)は、水素をプロトン及び電子に解離させるために組み込まれた金属の存在を当てにしている。この文献は、水からの水素発生の使用については教示していない。²⁰

【0157】

本発明の他の態様では、本明細書で説明するセルなどの光触媒を含む組成物におけるH⁺又はe⁻のための貯蔵体としての本明細書で説明するような伝達物質を提供する。³⁰

【0158】

水素の発生方法

本発明は、プロセスにおいて酸化されるポリオキソメタレートなどの伝達物質を用いた、プロトンからの水素の発生方法を提供する。

【0159】

本発明の一態様では、水素の発生方法であって、作用電極でポリオキソメタレートなどの伝達物質を酸化して酸化されたポリオキソメタレートなどの酸化された伝達物質を得るステップと、対向電極でプロトンを還元して水素を得るステップとを含む方法を提供する。システムを通過した電子の量に関する水素の収率は非常に高く、ファラデー効率)は少なくとも90%、少なくとも95%又は実質的に100%であり得る。⁴⁰

【0160】

一実施形態では、伝達物質(還元形態か又は酸化形態で)は、対向電極と接触するのを阻止される。本明細書で説明するものなどの半透膜を、この目的のために提供することができる。

【0161】

この方法は、プロトンを還元して水素を発生させるステップと、伝達物質(還元された伝達物質であってよい)を酸化して、酸化された伝達物質を発生させるステップとを含む。

【0162】

この方法は、作用電極と対向電極及び/又は存在する場合参照電極にわたって電位を提⁵⁰

供し維持するステップを含む。

【0163】

一実施形態では、作用電極と対向電極の間に印加される電位は、最大で2.0V、最大で1.5V、最大で1.3V、最大で1.2V、最大で1.1Vである。疑念を避けるためだが、水素発生ステップにおいて、作用電極は陽極であり、対向電極は陰極である。

【0164】

一実施形態では、作用電極と対向電極の間に印加される電位は約1.0Vである。

【0165】

一実施形態では、電気化学的反応において使用される電解質は、最大で6、最大で5、最大で4、最大で3又は最大で2のpHを有する。

10

【0166】

一実施形態では、電解質は、少なくとも0.1、少なくとも0.2又は少なくとも0.3のpHを有する。

【0167】

一実施形態では、電解質は、上記値から選択される上限値と下限値を有する範囲のpHを有する。

【0168】

一実施形態では、電解質溶液のpHは、電気化学的反応の間、実質的に一定のレベルに保持される。したがって、電解質は緩衝されていてよい。例えば伝達物質がプロトンを供与し受容することができる場合、伝達物質自体がこの機能を果たすことができる。

20

【0169】

一実施形態では、水素発生の間の電解質のpHの変化は、1unit未満、0.5unit未満、0.3unit未満、0.2unit未満又は0.1unit未満のpHであつてよい。

【0170】

一実施形態では、光の照射による水素発生の触媒作用をする光触媒を、対向電極に提供することができる。光の照射は、セルを太陽光などの光源に曝露させることを指すことができる。

【0171】

反応が完了した後、酸化された伝達物質を回収することができる。酸化された伝達物質を還元して（還元された）伝達物質を得、これをさらに水素製造方法において使用することができる。酸化された伝達物質は、電気化学的な手法を用いて還元することができる。一実施形態では、伝達物質を酸素製造方法で還元する。したがって、伝達物質の再循環を、有用な生成物、即ち酸素の製造とリンクさせることができる。

30

【0172】

発生した水素は、貯蔵及び後での使用のために、収集し、場合によって加圧化することができる。適切な容器は当技術分野で周知である。

【0173】

水素の存在及び収率は標準的な分析手法で決定することができる。

【0174】

40

酸素の発生方法

一態様では、本発明は、酸素の電気化学的発生方法を提供する。

【0175】

この方法は、水を酸化して酸素を発生させるステップと、伝達物質（酸化された伝達物質であつてよい）を還元して還元された伝達物質を発生させるステップとを含む。システムを通過する電子の量に関する酸素の収率は、非常に高く、ファラデー効率）は少なくとも90%、少なくとも95%又は実質的に100%であり得る。

【0176】

一実施形態では、伝達物質（還元形態か又は酸化形態で）は、対向電極と接触するのを阻止される。本明細書で説明するものなどの半透膜を、この目的のために提供することが

50

できる。

【0177】

一実施形態では、作用電極と対向電極の間に印加される電位は最大で - 2.0 V、最大で - 1.5 V、最大で - 1.3 V、最大で - 1.2 V、最大で - 1.1 Vである。疑念を避けるためだが、酸素発生ステップにおいて、作用電極は陰極であり、対向電極は陽極である。したがって、慣例により、電圧は負の項で表される。

【0178】

一実施形態では、作用電極と対向電極の間に印加される電位は約 - 1.0 Vである。

【0179】

一実施形態では、電気化学的反応において使用される電解質は最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3 又は最大で 2 の pH を有する。 10

【0180】

一実施形態では、電解質は、少なくとも 0.1、少なくとも 0.2 又は少なくとも 0.3 の pH を有する。

【0181】

一実施形態では、電解質は、上記値から選択される上限値と下限値を有する範囲の pH を有する。

【0182】

一実施形態では、電解質溶液の pH は、電気化学的反応の間、実質的に一定のレベルに保持される。したがって、電解質は緩衝されていてよい。例えば伝達物質がプロトンを供与し受容することができる場合、伝達物質自体がこの機能を果たすことができる。 20

【0183】

一実施形態では、酸素発生の間の電解質の pH の変化は、1 unit 未満、0.5 unit 未満、0.3 unit 未満、0.2 unit 未満又は 0.1 unit 未満の pH であつてよい。

【0184】

一実施形態では、光の照射による酸素発生の触媒作用をする光触媒を、対向電極に提供することができる。光の照射は、セルを太陽光などの光源に曝露させることを指すことができる。

【0185】

反応が完了した後、還元された伝達物質を回収することができる。還元された伝達物質を酸化して（酸化された）伝達物質を得、これをさらに酸素製造方法において使用することができる。還元された伝達物質は、電気化学的な手法を用いて酸化することができる。一実施形態では、伝達物質を水素製造方法で酸化する。したがって、伝達物質の再循環を、有用な生成物、即ち水素の製造とリンクさせることができる。 30

【0186】

発生した酸素は、貯蔵及び後での使用のために、収集し、場合によって加圧化することができる。適切な容器は当技術分野で周知である。

【0187】

酸素の存在及び収率は、蛍光分光法を含む標準的な分析手法で決定することができる。 40

【0188】

水素及び酸素の発生方法

本発明は、水素の発生及び酸素の発生のための独立した方法を提供する。これらの方法のそれぞれを一緒に用いて、水素と酸素の両方を生成させることができる。

【0189】

一実施形態では、本発明の第 1 及び第 2 の態様の方法（この方法は上述されている）を用いて、水素及び酸素の発生方法を提供する。ここでは、水素生成ステップは、酸素生成ステップと同時に実施されなくてもよい。したがって、水素のステップと酸素のステップは、切り離されるということができる。したがって、水素と酸素を同時に生成させる単一のエネルギー投入とは反対に、2 つのより小さいエネルギー投入を用いて水分解させて異 50

なる時間に水素と酸素を生成させる。

【0190】

天然の光合成システムは分子レベルで類似した妙技を遂行することができるが（厳しい反応条件にもとづくある種の熱化学サイクルは別個の時点で大規模に水から水素と酸素を生成できるが - Funk, J. E. Int. J. Hydrogen Energy 26, 185-190(2001) 及び Onuki, K., Kubo, S., Terada, A., Sakaba, N. & Hino, R. Energy Environ. Sci. 2, 491-497(2009) を参照されたい）、本発明は、時間的に分離された酸素及び水素の発生反応のための一般的且つ拡大可能な電気分解システムを提供する。

【0191】

したがって、水素及び酸素を生成させるための方法において、その方法は：
 (i) 作用電極で伝達物質を酸化して酸化された伝達物質を得、対向電極でプロトンを還元して水素を得るステップと、
 (ii) 作用電極で、酸化された伝達物質を還元して伝達物質を得、対向電極で水を酸化して酸素を得るステップと
 を含む。ここで、酸素発生ステップは水素発生ステップと非同時的に実施され、ステップ(i)の酸化された伝達物質をステップ(ii)の酸化された伝達物質として使用するか、或いはステップ(ii)の伝達物質をステップ(i)の伝達物質として使用する。したがって、ステップ(i)で使用される伝達物質はステップ(ii)で生成される、或いはステップ(ii)で使用される酸化された伝達物質はステップ(i)で生成される。

【0192】

一実施形態では、伝達物質は、酸素発生反応(OER)の開始と水素発生反応(HER)の開始の間に有する可逆的酸化還元波を有する。

【0193】

一実施形態では、伝達物質は、+0.3 ~ +0.9 V 対 NHE の範囲にある可逆的酸化還元波を有する。

【0194】

一実施形態では、伝達物質と酸化された伝達物質は、対向電極と接触するのを阻止される。

【0195】

一実施形態では、伝達物質は電解質中に提供され、その電解質のpHは、ステップ(i)及び/又はステップ(ii)を通して実質的に一定のままである。

【0196】

代替の方法では、本発明による水素発生の方法は、公知の酸素発生方法と組み合わせて使用することができる。他の実施形態では、本発明の酸素発生の方法は、公知の水素発生方法と組み合わせて使用することができる。酸素及び水素生成プロセスの間に伝達物質が必ずしも再循環されないので、これら2つの代替法は余り好ましくない。それどころか、水素又は酸素生成ステップで再使用しようとする場合、この伝達物質を別個に再循環する必要があり得る。伝達物質種の別個の再循環は、とりわけ、Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1196(2010)に記載されている。

【0197】

したがって、本発明の好ましい方法を用いた水素及び酸素の発生のカギとなるものは、電子及びプロトン供給源並びに供与体として作用する伝達物質である。

【0198】

本発明は、水素発生ステップと酸素発生ステップを、時間及び/又は空間において分離できるという利点を提供する。したがって、例えば、水素を、伝達物質の酸化と同時に発生させることができる。後で、同じ酸化された伝達物質を、酸素を発生させる方法で使用することができる。その反応を別個に行おうとする場合、酸素発生ステップ又は水素発生ステップのどちらを先に実施してもよい。

【0199】

水素発生ステップと酸素発生ステップを独立に（時間又は空間において）行う利点は、

10

20

30

40

50

いかなる分離ステップも必要とすることなく、生成ガスを独立に収集できるという点である。疑念を避けるためだが、酸素を生成させるステップは、水素を発生させるステップの前でも後でも行うことができることに留意されたい。最初のステップは、まず還元又は酸化反応に好都合な可能性のある特定の酸化ステップにおける伝達物質の利用可能性をもとにして選択することができる。

【0200】

したがって、一実施形態では、水素及び酸素を生成させるステップは、非同時的に（即ち、別個の時間に）実施される。こうした方法は、電子及びプロトンの受容体及び供与体としての伝達物質の使用によって、不可避的にもたらされるものである。一度だけ伝達物質はその還元形態に変換され、これは電子及びプロトン供与体として用いることができる。同様に、一度だけ伝達物質はその酸化形態に変換され、これは電子及びプロトン受容体として用いることができる。10

【0201】

一方の発生ステップで酸化又は還元された伝達物質を、他方の発生ステップで使用することができ、これは、それに応じて還元又は酸化されて元の伝達物質種を生成する。したがって、プロセス全体においては、伝達物質は消費されるというよりむしろ再循環される。。

【0202】

水素及び酸素発生ステップは同じ電気化学セルを用いて実施することができる。したがって、酸素発生ステップが完了し、伝達物質が適切に還元されると、作用電極と対向電極の両端間のバイアスを逆転させ、それによって水素を、伝達物質の酸化と同時に生成させることができる（これはここで酸素を発生させるステップの前にその元の形態に変換される）。このシーケンスが完了した後、酸素及び水素を発生させるステップを繰り返すことができる。本発明者らは、伝達物質、電解質又はセル成分（例えば、膜又は電極）の明らかな劣化なしで、このサイクルを繰り返した。この仕方での成分の再循環は、電気化学的な構成への複雑な適合を要することなく、多量の水素及び酸素を製造するのに特に適している。20

【0203】

一実施形態では、水素調製法と酸素調製法の両方は、光触媒の光活性化に依存する可能性がある。しかし、他の実施形態では、これらの方法の1つだけが光活性化に依存する可能性がある。30

【0204】

組成物及びこれらの組成物を用いた方法

本発明の他の態様では、水素又は酸素の発生において使用するための組成物を提供する。これらの組成物は、本明細書で説明するような伝達物質を、光触媒と一緒に含む。光触媒は、対向電極のための光触媒材料の使用の関連で上記したものなどの光触媒であってよい。

【0205】

上記した本発明の態様では、膜によって、伝達物質は、電解質空間の作用電極部分に入るのを阻止される。本明細書で説明する態様では、伝達物質及び光活性材料は分離されていない。40

【0206】

これらの実施形態では、ポリオキソメタレートなどの伝達物質の選択及び／又は光触媒の選択は、光触媒の吸収波長と、伝達物質の還元形態及び酸化形態についての吸収波長の重なりが最少になるようになされることになる。

【0207】

水から酸素及び／又は水素を発生させるための光触媒の使用は、当技術分野で多く記載されている。例えば、Masead et al.は、酸素発生ステップにおけるPt担持WO₃光触媒と一緒にIO₃⁻ / I⁻伝達物質及び水素発生ステップにおけるPt修飾オキシ窒化物光触媒の使用を記載している。50

【0208】

Bamwenda et al.によって記載されているような、水からの酸素の発生のための他の例は、伝達物質（電子受容体）として、 WO_3 、 CeO_2 及び TiO_2 を Fe^{3+} 又は Ce^{4+} と一緒に使用している。

【0209】

本発明は、光触媒と使用するのに当技術分野で従来記載されている電子受容体に代わるものとして、ポリオキソメタレートなどの伝達物質を提供する。ポリオキソメタレート化合物は、例えば適切な還元／酸化プロファイルを有しており、本質的に熱的に且つ酸化的に安定である。吸収プロファイル及び還元／酸化プロファイルなどのポリオキソメタレートの物理的特性は、とりわけ金属原子の同一性及び数、 Si 又は P などのヘテロ原子の存在などのポリオキソメタレート複合体の組成の適切な変更によって調整することもできる。したがって、ポリオキソメタレートの特性を、光触媒と一緒に用いるのに最も適切な電気化学的プロファイルが提供されるように選択することができる。伝達物質が単に金属イオンである場合、そうした制御は不可能である。

10

【0210】

上記の電極の部で述べたように、光触媒材料は、光触媒が、酸素を発生させる反応で使用されるか、又は水素を発生させる反応で使用されるかに応じて選択することができる。

【0211】

他の態様では、本発明は、水素を発生させる方法であって、光触媒及び本明細書で説明するような伝達物質を含む水性混合物を提供するステップと、その混合物に光を照射し、それによってポリオキソメタレートなどの伝達物質を酸化して、酸化されたポリオキソメタレートなどの酸化された伝達物質を生成させ、それによって、プロトンを還元して水素を得るステップとを含む方法を提供する。

20

【0212】

本発明は、酸素を発生させる方法であって、光触媒と本明細書で説明するような伝達物質を含む水性混合物を提供するステップと、その混合物に光を照射し、それによってポリオキソメタレートなどの伝達物質を還元して、還元されたポリオキソメタレートなどの還元された伝達物質を生成させ、それによって、水を酸化して酸素及びプロトンを得るステップとを含む方法を提供する。

【0213】

30

形式的には、光触媒に光を当てるとき電子 - 正孔対が発生することが理解されよう。水素発生方法では、正孔はポリオキソメタレートなどの伝達物質から電子を引き抜き、電子はプロトンによって獲得される。酸素発生方法では、正孔は水から電子を引き抜く。電子はポリオキソメタレートなどの伝達物質によって獲得される。

【0214】

他の一態様では、上述したような水素及び酸素を発生させるための方法を、单一システムの光電気化学的システムと組み合わせることができる。こうした方法は、Zスキームと称することができる。伝達物質として IO_3^- / I^- を使用するこうした方法は Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149 - 154 (1994) に記載されている。

40

【0215】

発生した酸素及び水素は、貯蔵及び後での使用のために、収集し分離し、場合によって加圧化することができる。適切な容器は当技術分野で周知である。

【0216】

一般的な方法

上述したのは、水素及び / 又は酸素を発生させるための方法である。これらの反応は、種々の態様に応じて電解質又は組成物と称される水性組成物の存在をもとにしている。この組成物は伝達物質を含む。これらの方法は、室温（約 20 ℃）及び常圧（約 101.3 kPa）で実施することができる。本明細書で提供する作業例は、こうした条件下で実施される。

50

【0217】

本発明の方法をより高い温度又はより低い温度で実施できることは当業者に明らかであろう。温度の変更は、より高い電気化学的効率及び反応収率を伴うことができる。

【0218】

一実施形態では、反応温度は5～60 の範囲内である。

【0219】

一実施形態では、反応温度は10～40 の範囲内である。

【0220】

一実施形態では、反応温度は15～35 の範囲内である。

【0221】

同様に、圧力の変更もより高い収率を伴うことができ、組成物からの水素及び／又は酸素の発生を促進させるのに有用である。生成したガスを後で貯蔵目的のため加圧化する必要があるので、やはり、より高い圧力の使用も有利である。より高い圧力はまた、組成物（電解質又は混合物）内で、小さい気泡、例えば小さい酸素気泡の生成も伴い、これは、より高い反応効率を伴う。

10

【0222】

システム内の空気を最小限にする又は除去するために、水素及び／又は酸素を発生させる方法の開始の前に、組成物（混合物又は電解質）に、ページ又は排気を施すことができる。空気を、アルゴン、ヘリウム又は窒素で置き換えることができる。

【0223】

20

他の好み形態（Preferences）

上述した実施形態の適合するあらゆる組合せは、あらゆる組合せが個別的に且つ明らかに挙げられているかのように、本明細書で明らかに開示される。

【0224】

本発明の様々な他の態様及び実施形態は、本開示の関連で当業者に明らかであろう。

【0225】

本明細書で用いられる「及び／又は」は、他方を含むか含まないで、2つの特定された特徴又は成分のそれぞれの特定の開示としてとられるものとする。例えば、「A及び／又はB」は、まさにそれが本明細書で個別に示されているかのように、(i) A、(ii) B並びに(iii) A及びBのそれぞれの特定の開示としてとられるものとする。

30

【0226】

文脈による別段の指定のない限り、上記の特徴の説明及び定義は、本発明のいかなる特定の態様又は実施形態にも限定されず、記載されているすべての態様及び実施形態に均等に適用されるものとする。

【0227】

本発明の特定の態様及び実施形態を、ここで実施例によって、上記した図を参照しながら例示することとする。

【実施例】**【0228】**

以下の実施例は、もっぱら本発明を例示するために提供されるものであり、本明細書で説明するような本発明の範囲を限定しようとするものではない。

40

【0229】**伝達物質の例及び使用**

リンモリブデン酸($H_3Mo_{12}PO_4$)、市販のポリオキソメタレートを、本発明の例示で使用するための伝達物質として選択した。Pt電極での $H_3Mo_{12}PO_4$ の0.5M水溶液(pH=0.3)のサイクリックボルタモグラム(CV, cyclic voltammogram)を図2に示す(すべて電位対NHE)。

【0230】

図2において強調されているのは、+0.70V周りを中心としたPEBの可逆的な2電子酸化還元プロセスの還元及び酸化波である。図2(差し込み図)は、この波に伴う酸

50

化事象と還元事象の両方について、ピーク電流が、走査速度の平方根とともにいかに変動するかを示している。観察される直線状の傾向は、これらの両方のプロセスが、Pt電極上での拡散によってのみ限定されることを示している（図3も参照されたい）。OER触媒波の位置（開始 1M H₃PO₄中で約 +1.70V、図2Aの赤色の点線：H₃PO₄の濃度は、すべての実験についてpHが同じになるように選択された）及びH₃Mo₁₂PO₄₀の2電子還元をなおもたらすのに必要な最高の陽電位（+0.51V、実線）をもとにすると、セルの両端間の1.19Vの電位差は、同時的な水の酸化と2電子PEB還元の推進に十分なはずである。逆プロセス（陽極でのPEBの2電子再酸化と同時に起こる陰極のH⁺還元）のためには、0.86V（0.84~-0.02V）の電位差が必要となる。対照的に、図2は、PEBを使用しないで同時的なOER及びHERを推進するためには、少なくとも約1.72V（1.70~-0.02V）を供給しなければならないことを示唆している。

【0231】

この仮説を試験するために、各チャンバー中に50×30mmの面積の白金箔電極（箔の両側が曝露されるので有効面積 = 3,000 mm²）を備える、H型セルの両方のチャンバーに1M H₃PO₄（pH = 0.3）をチャージした。次いで、これらの電極を、以下のようにして標準的な3電極ポテンシオスタットと接続させた。一方の電極を作用電極として機能させ、他方の電極をポテンシオスタット上の参照電極入力と対向電極入力の両方に接続し、「フローティング参照電極」構成を得た。これによって、セルの両端間の固定電位差で生成した電流をモニタリングできるようになった。H型セルの2つのチャンバーは薄いナフィオン膜で分離されており、その結果、カチオン（ここではプロトンのみ）は区画間を自由に移動できるが、アニオン（特にPEBアニオン、[Mo₁₂PO₄₀]³⁻）の動きは制止された。このセルの両端間に1.8V（-1.8Vで保持された作用電極対フローティング参照電極）の電位を印加すると、6.0×10⁻³ mA cm⁻² の定常状態の電流密度が生成し（図4）、これは3Vで0.13mA cm⁻² に増大した（図5の電荷対時間曲線を参照されたい）。GC-MSでの上部空間の分析により、この電位では水素と酸素の両方が生成しているが、より低い電位ではH₂もO₂も検出されない（図4及び図5を参照されたい）ことが確認された。

【0232】

しかし、作用電極区画を0.5M H₃Mo₁₂PO₄₀で満たし、作用電極をわずか -1.2Vで平衡状態にさせた場合、0.18mA cm⁻² の定常状態電流密度が達成された（図4）。作用電極区画は急速に紺青色（dark blue）に変色し（PEBの還元を示している）、対向 / 参照電極上で気泡が目視された。GCによる上部空間分析により、発生した唯一のガスは酸素（検出限界内）であり、通過した電子と検出された酸素のモルの化学量論は4:1であり、これは酸素発生についての100%のファラデー効率を示しているという結論が得られた。作用電極区画（0.5M PEBC）及び参照 / 対向電極区画（1M H₃PO₄）中の溶液のpHは反応の過程を通して不变であることが分かった。水の酸素への酸化はプロトンを溶液中に放出するはずである（式1及び式2を参照されたい）ため、これは当初驚きであった。さらに、実験を、作用電極区画においてH₃Mo₁₂PO₄₀を、対向 / 参照電極区画においてHNO₃を用いて繰り返した場合、PEBの完全な還元にも関わらず、両区画のpHはやはり変化しなかった。これは、PEBが水の酸化の間に還元され、これも良好なプロトン受容体となり、水の酸化の間に発生したプロトンと電子の両方を貯蔵することによって、pHを緩衝するのに効果的に作用していることを示唆している。

【0233】

PEB、H₅Mo₁₂PO₄₀のこのジ-プロトン化された2電子還元形態は、pH 0.3の水溶液においても、又は電気分解された溶液から水を蒸発させた後の固体状態においても、空気中での再酸化に対して著しく安定である。実際、周囲実験室条件下で25日間空気に開放して、ビーカー内で静置した後、H₅Mo₁₂PO₄₀の水溶液は、UV-VIS分光法と³¹P NMR分光法の両方で、2電子還元PEBの新規に調製した溶液

10

20

30

40

50

と見分けがつかなかった。さらに、 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ の暗い色は、ナフィオン膜を通したPEBの何らかの漏出に対して優れた目印として働き、これはセルを効果的に「短絡させ」、いかなるOER又はHERも伴うことなく、非生産的なPEB酸化/還元事象を引き起こした。還元されたPEBを作用電極区画中に5週間貯蔵した後でも、そうした漏出は検出されなかった。

【0234】

$H_5Mo_{12}PO_{40}$ から「貯蔵された水素」を得るために、セルの両端に+1.2Vのバイアス(対フローティング参照電極)を印加して、PEBが作用電極で酸化され、同時にプロトンが放出されるようにした。ナフィオンはプロトン透過性であるので、遊離されたこれらのプロトンは対向/参照電極へ拡散し、PEBから取り出された電子と一緒になって H_2 を発生させることができた。図4及び図5は、作用電極を正の相対電位で平衡状態にした場合の、 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ の種々の溶液から得られる電荷を示す。すべての場合において、対向/参照電極での H_2 生成の停止によって、黄色の $H_3Mo_{12}PO_{40}$ への完全再酸化が付随して起こった。こうした再酸化PEB溶液は、新鮮な $H_3Mo_{12}PO_{40}$ と同じUV-VIS(図6を参照されたい)及び ^{31}P NMRスペクトルを有していた。これは、 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ として貯蔵している間、PEBの分解が起らなかつたことを示している。

【0235】

OERは水分解全体においてしばしばRDSであり、 H_2 は本質的に貯蔵及び安全上の懸念があることに留意して、我々は、水からの安全で低電圧の水素生成のためのPEBの使用を検討した。OERのために、PEBとして $H_3Mo_{12}PO_{40}$ 、光電陽極としてWO₃を使用すると、電流密度、したがってO₂発生の速度は、PEBを使用しない状況と比較して約7倍増加したが(図7、400nm超の波長での照射)、WO₃光電陽極でのOERは、PEBを使用した場合でも遅い(図7を参照されたい)。実際的な関連では、大きい表面積のWO₃光電陽極を日中の大部分の間、太陽光のもとに置くと、O₂(これは大気中へ逃がすことができる)及び $H_5Mo_{12}PO_{40}$ (陰極区画中のナフィオン膜によって分離されているを徐々に発生させることを意味するといえる。この時間の間、水素は生成されず、したがって、爆発の危険性もなく、いかなる圧縮も必要もなく、他のH₂貯蔵装置を使用可能にする必要もない。

【0236】

本発明者らによる将来の研究は、それぞれの方法のステップにおける水素及び酸素発生の収集及び正確な定量化に焦点をあてるつもりである。定量化は、そのシステムを通して電荷の量、即ちファラデー効率の正確な決定に関係することになる。将来の研究の他の様は、切り離された酸素発生ステップと水素発生ステップための反応速度についての本発明者の予測を確認することとなろう。

【0237】

標準的な電気化学的な水分解セルにおいて、-1.5Vのバイアスの印加で、酸素を生成させる反応は0.025mAcm⁻²の電流密度をもたらすと予測される。こうしたシステムに、 $H_3Mo_{12}PO_{40}$ などの本明細書で説明するような伝達物質を使用したとしたら、電流密度は0.24mAcm⁻²に上昇すると予測される。

【0238】

同様に、標準的な電気化学的な水分解セルにおいて、+1.5Vのバイアスの印加で、水素を生成させる反応は0.025mAcm⁻²の電流密度をもたらすと予測される(この反応は、酸素を生成させる反応と連結されている)。こうしたシステムに、 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ などの本明細書で説明するような伝達物質を使用したとしたら、電流密度は0.79mAcm⁻²に上昇すると予測される。

【0239】

したがって、酸素を生成させる反応において本発明の伝達物質を使用すると、酸素発生速度はおよそ10倍増大すると予測される。水素を生成させる反応において本発明の伝達物質を使用すると、酸素発生速度はおよそ30倍増大すると予測される。本明細書で説明

10

20

30

40

50

するものなどの水素を生成させるセルに小さいバイアスを印加すると、標準的な水分解セルについて予測される場合より相当早い時間枠で、貯蔵のための水素をすべて放出することになる。したがって、HER触媒及びH₂圧縮設備はごく短期間だけ稼働すればよく、これらの成分の寿命を大幅に延長することになる。

【0240】

説明した反応を図8に概略図で示す。

【0241】

他の実施例

以下の追加的な実施例は、もっぱら本発明を例示するために提供されるものであり、本明細書で説明するような本発明の範囲を限定しようとするものではない。

10

【0242】

一般的な実験的特記事項

Alfa Aesar社から購入したリンモリブデン酸(H₃Mo₁₂PO₄₀)、0.180mm厚さのナフィオン(Nafion)N-117膜、Pt網及び炭素フェルト以外の化学試薬及び溶媒はすべてSigma Aldrich社から購入した。すべての化学試薬及び溶媒を購入したまま使用した。水素ガスはBOC Gases社より供給を受けた。すべての電解質溶液は、試薬グレードの水(18M - cm抵抗率)で調製した。pH測定はHanna HI9124防水型pH計で行った。UV-VISスペクトルは、1.0cmの光学経路の石英キュベットを用いて、JASCO V-670分光光度計で収集した。

【0243】

電気化学

3電極電気化学的な試験を、CH Instruments CHI760Dポテンシオスタットか又はPrinceton Applied Research社製VersaSTAT4ポテンシオスタットを用いて実施した。別段の記述のない限り、3電極電気化学は、2mm径のPtディスク作用電極(Princeton Applied Research社製)を、大面積のPt網対向電極及びAg/AgCl参照電極(BASI)と一緒に用いて、室温、常圧条件下の圧力で実施した。サイクリックボルタントリーのための溶液は静止状態であったが、H型セルの両方の区画は、バルク電気分解の間攪拌した。電位は、E(NHE)=E(Ag/AgCl)+0.197Vを用いてNHE電位に変換した。2電極実験は、対向及び参照リード線を同じ電極に取り付けてフローティング参照構成を得ることによって、CH Instruments社製CHI760Dポテンシオスタットか又はPrinceton Applied Research社製VersaSTAT4ポテンシオスタットを用いて実施した。H型セルの区画は、0.180mm厚さの一片のナフィオン膜か又は32mm幅のベンゾイル化透析膜(Aldrich社製)のストリップで分離した。これらの膜は、Aralditeエポキシ接着剤(Bostik Findley,Ltd.,UK)を慎重に塗布して適当な位置に保持した。セルロース膜を用いた全炭素電極でのセルの動作を示す電流-電位曲線を図14に示す。

20

【0244】

図14は、2電極構成で、プロトン-電子緩衝物質を使用するか使用しない、炭素電極でのベンゾイル化セルロース膜H型セルにおけるHERについての電流密度対電位曲線を示す。報告される電位値は、溶液の抵抗損について補正したものである。すべての場合、HERを行う電極(1M H₃PO₄中)を作用電極と指定した。これは面積が0.071cm²のガラス状炭素ボタン電極であった。対向電極は炭素フェルトの大面積のストリップであった。対向電極は0.5M PEB/PEB*(「PEBあり」)中か又は1M H₃PO₄(「PEBなし」)中に配置した。記号: PEBを使用するガラス状炭素、黒線及び四角印; PEBを使用しないガラス状炭素、赤い破線及び丸印。やはり、この後者の破線は、PEBの非存在下での水素生成に伴う陽極プロセスが炭素陽極の酸化的劣化であるという事実を強調している。

30

【0245】

典型的な特注H型セルの基本寸法を図9に示す。印加される電圧を、セルのオーム抵抗(iRドロップ)について補正して、次式:

$$V_{\text{実効}} = V_{\text{印加}} - iR$$

40

50

による電位 - 電流曲線についての実効電圧 ($V_{\text{実効}}$) を得た。ここで、 i はセルを流れる電流であり、 R はセルの抵抗である。セル抵抗は、ACインピーダンス分光法とポテンシオスタットで得られる iR 検定関数の両方を用いて測定した。電位 - 電流曲線を図12に示す。

【0246】

図12は、ナフィオン膜H型セルにおける種々の条件下でのHERについての電流 - 電位曲線（溶液抵抗については補償されていない）を示す。すべての場合、HERを行う電極（1M H_3PO_4 中）を作用電極と指定した。Ptについて、これは面積が0.031 cm^2 のディスク電極であり、ガラス状炭素について、これは面積が0.071 cm^2 のボタン電極であった。Pt実験のための対向電極は大面積のPt網であり、炭素実験のためのそれは炭素フェルトの大面積のストリップであった。対向電極は0.5M PEB/PEB*（「PEBあり」）中か又は1M H_3PO_4 （「PEBなし」）中に配置した。この破線は、このHERに伴う陽極プロセスが炭素陽極の酸化的劣化であるという事実を強調している。したがって、このプロセスは持続可能であるとは考えられない。しかし、還元されたPEBを炭素電極で使用した場合、陽極で起こる低い分極は、陽極半反応がPEB*の酸化であるので、酸化的劣化が観察されなかったことを意味する。PEB - リンモリブデン酸。

【0247】

PEBの酸化還元電位

水溶液中の $(H_3O^+)[H_2Mo_{12}PO_4]^-$ の第1の還元された状態は2電子還元された種 $(H_3O^+)[H_4Mo_{12}PO_4]^-$ であり、それに対応する酸化還元波は、図2のc a . 0 . 9 Vにおいてである（Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149-154(1994) ; Tanaka, N., Unoura, K. & Itabashi, E. Inorg. Chem. 21, 1662-1666(1982)）。図2（差し込み図）は、この波の陽極部についてのピーク電流が走査速度の平方根とともに如何に変動するかを示しており、観察される直線状の傾向は、このプロセスが拡散支配下の溶液相種を含むことを示している。OER触媒波（1M H_3PO_4 中でおよそ +1.75 Vでの開始、図2の点線）の位置及び $(H_3O^+)[H_2Mo_{12}PO_4]^-$ の2電子還元をもたらし続けるのに必要な最高の陽電位（+0.61 V、黒線）をもとにすると、図1に示すものなどの2電極セルの両端間の1.14 Vの電位差は、同時的な水の酸化及び2電子PEB還元を推進するのに十分なはずである。逆プロセス（陽極でのPEBの2電子再酸化と同時に起こる陰極の H^+ 還元）のためには、0.71 V（0.67 ~ -0.04 V）の電位差が必要である。したがって、適切に位置付けられた酸化還元対でのPEBの使用は、1ステップでの水素と酸素への水分解に必要な電圧より低い2つの電圧（常温常圧で最少1.23 V + 過電位）（Hamann, C. H., Hamnett, A. & Vielstich, W. Electrochemistry (2nd. Edition). Wiley-VCH, Weinheim）での水分解も可能にするはずである。図2Aは、PEBを使用しないPt電極でのそうした同時的なOER及びHERを推進するためには、少なくとも1.79 V（1.75 ~ -0.04 V）を供給しなければならないことを示唆している。したがって、我々は、OERをHERから切り離し、水分解反応を1ステップではなく2ステップで稼働するためには、若干のエネルギー的不利益を被ることを注記しておく。このエネルギー的不利益は、PEBを還元及び再酸化するのに必要な追加的電圧に相当する（この場合それは1.85 - 1.79 = 0.06 Vである）。

【0248】

リンモリブデン酸による水分解の間のpH緩衝

図1のものと同様の2区画セルの一方の側に、完全に酸化された黄色のリンモリブデン酸0.5M水溶液をチャージし、他方の側に H_3PO_4 の1M溶液をチャージした。H型セルの2つの区画を薄いナフィオン膜で分離し、それによってカチオン（この場合プロトン）は区画間を自由に移動できるが、膜を横断するアニオン（特に一般式 $[H_xMo_{12}PO_4]^-$ からなるPEBアニオン）の移動は大幅に減衰されたようにした。

【0249】

10

20

30

40

50

図2A (+0.50V対NHE)に示すように、作用電極区画においてPEBを還元し対向電極で水を酸化するために、大面積のPt網作用電極(PEB溶液中)、大面積のPt網対向電極(1M H₃PO₄区画中)及びAg/AgCl参照電極からなる3電極構成を用いて、第1の酸化還元波の若干陰極性の電位での制御された電気分解を実施した。

【0250】

通過した電荷を考慮することによって、PEBでの酸化反応と還元反応の両方を検討するのに理想的な、酸化された種と2電子還元された種(H₃O⁺)[H₂Mo₁₂PO₄₀]⁻及び(H₃O⁺)[H₄Mo₁₂PO₄₀]⁻]の見かけ上50:50ミックスである溶液を得ることができる。作用電極区画(0.5M PEB)及び対向電極区画(1M H₃PO₄)の中の溶液のpHは、この電気分解の過程にわたって変化していないことが分かった。さらに、作用電極区画において(H₃O⁺)[H₂Mo₁₂PO₄₀]⁻を、対向電極区画においてHNO₃を用いて実験を繰り返しても、両区画におけるpHはやはり変化しなかった(以下を参照されたい)。これは、一方の電極でPEBが還元され、他方の電極で水がO₂とプロトンに酸化されたため、水の酸化の間に発生したプロトンと電子の両方を貯蔵することによって、PEBがpHを緩衝する作用をしたことを示唆している。したがって、これは、pHが0.3に留まるので、還元されプロトン化されたPEBは、モノ-アニオン、(H₃O⁺)[H₄Mo₁₂PO₄₀]⁻として溶液中に存在することを示唆している。

【0251】

次に生じてくる1つの疑問は、適切に位置付けられた酸化還元波を有するすべてのポリオキソメタレートがPEBとして作用することができ、且つ電気分解による水分解の間のpHを効果的に緩衝することができるかということである。これを試験するために、OERとHERの間に明確で可逆的な1電子酸化還元波を有し、その酸化形態と1電子還元形態の両方において比較的安定であるポリオキソメタレートNa₄(NH₄)₂[H₂VW₁₇O₅₄(VO₄)₂](Miras, H. N., Stone, D., Long, D.-L., McInnes, E. J. L., Kogerler, P. & Cronin, L. Inorg. Chem. 50, 8384-8391(2011))を、pH緩衝実験においてリンモリブデン酸の代わりに使用して、Na₄(NH₄)₂[H₂VW₁₇O₅₄(VO₄)₂]の酸化及び対向電極での同時的な水素生成(詳細は以下を参照されたい)の間のpHの緩衝は認められないことが分かった。したがって、安定で可逆的な電子受容体のすべてが電気分解による水分解の間に溶液のpHをやはり緩衝できるとは限らないようである。

【0252】

3mLの0.5Mリンモリブデン酸(伝達物質)水溶液(pH=0.30)を小さいH型セルの一方の側に入れ、6mLの0.5MHNO₃溶液(pH=0.38)を他方の区画に入れた。区画はナフィオノン膜で分離した。リンモリブデン酸溶液中に、Pt網作用電極及びAg/AgCl参照電極を配置した。対向電極(やはりPt網)をHNO₃の0.5M溶液中に配置した。+0.3V対Ag/AgClでのバルク電気分解はPEBを還元し、これを-180.0Cを超えるまで続行すると、この2電子プロセスについての理論的最大値の62.2%に等しくなった(3mLの(H₃O⁺)[H₂Mo₁₂PO₄₀]⁻の0.5M溶液は完全な2電子還元のために-289.5Cを必要とするはずである)。これは、対向電極での水の酸化により、180/96485=1.87×10⁻³モルのH⁺を生成すると予想される。これは、次いで2つの区画中のpHを大幅に低下させると予想される。生成したプロトンを2つの区画間に均等に分けると、3mL伝達物質溶液については0.09、6mL HNO₃区画については0.24の最終pHをもたらすと予想される。或いは、2つの区画間でプロトンの濃度が等しくなった場合、0.19の新たな全体的pHが予想される。しかし、この還元の後、伝達物質溶液のpHは0.29であり、HNO₃溶液のpHは0.37であることが分かり、pH計の誤差範囲内(±0.01pH unit)で、前のいずれの伝達物質の還元とも本質的に同じであった。2電極構成と3電極構成の両方において、対向電極区画でHNO₃又はH₃PO₄を用いて、この実験を数多く繰り返し実施したが、すべての場合、水の酸化の間にも、また還元され

10

20

30

40

50

た伝達物質の後続する再酸化の間にも、観察可能な pH 变化は検出されなかった。

【0253】

水分解の間に、 $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{54}(\text{VO}_4)_2]$ により pH 緩衝が行われないこと

本発明者らは、すべてのポリオキソメタレートが伝達物質として作用し、水分解の間の pH を緩衝するかどうか考慮した。OER と HER の間に明確で可逆的な 1 電子酸化還元波を有するポリオキソメタレート $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{54}(\text{VO}_4)_2]$ を 0.01 M の濃度で水に溶解し、4 mL のこの溶液 ($\text{pH} = 3.67$) を小さい H 型セルの一方の側に入れた。その一方で、4 mL の Na_2SO_4 の 0.03 M 溶液 ($\text{pH} = 3.67$) を他方の区画に入れた。区画は多孔質フリットで分離した。 $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{54}(\text{VO}_4)_2]$ 溶液中に、Pt 網作用電極及び Ag / AgCl 参照電極を配置した。対向電極（やはり Pt 網）を Na_2SO_4 溶液中に配置した。+0.8 V 対 Ag / AgCl でのバルク電気分解は PEB を酸化し、これを +3.8 C を超えるまで続行した。この伝達物質の酸化の間に pH の緩衝を行った場合、システムの pH は、電気分解を通して且つその後も同じ pH で留まると予想される。しかし、pH の緩衝が起らなかった場合、対向電極でのプロトンの還元又は H_2O の還元によって、3.8 / 9.6 $4.85 = 3.94 \times 10^{-5}$ モルの H^+ を消費すると見込まれる全体的な pH の上昇が予想される。8 mL の pH 3.67 溶液は H^+ を 1.71×10^{-6} モルしか含まないので、対向電極で生成した H_2 の大部分は水の還元によってもたらされ、0.0047 M の 8 mL 溶液中の OH^- 最終濃度をもたらし、およそ 11.7 の pH に等しくなると予想される。或いは、2 つの区画中で pH が非相称的に変わる（即ち、pH 上昇が対向電極区画においてだけ起こる）場合、4 mL の対向電極区画は 0.0097 M の OH^- 最終濃度で終り、およそ 12.0 の pH に等しくなることになる。結果的には、電気分解後、作用電極区画において 3.89 の pH が測定され、対向電極区画において 11.96 の pH が確認された。これは、このポリオキソメタレートを電位伝達物質として使用した場合、pH 緩衝が行われないということと一致する。したがって、リンモリブデン酸は、ポリオキソメタレート $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{54}(\text{VO}_4)_2]$ より良好な伝達物質である。

【0254】

PEB から PEB* へ、また PEB へと戻る循環

上述したような 3 電極構成において、図 2 A (+1.1 V 対 NHE) の第 1 の酸化還元波の陽極に電位を印加することによって、プロトン化され還元された形態の PEB（以下 PEB* と称する）を繰り返して $(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^-$ にすることができる。PEB* の再酸化が進行するのにしたがって、対向電極で水素の気泡が目視された（以下参照）。PEB* が完全に再酸化されると、溶液はその元の黄色に変色し、pH は変化せず、対向電極での H_2 の生成は停止した。再酸化された PEB 溶液は、新鮮な $(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^-$ と同じ UV - Vis スペクトルを有していた。これは、還元されプロトン化された形態への循環の間、PEB の分解は実質的に起こっていないことを示している（補足情報及び図 S 2 を参照されたい）。PEB* の試料を、再酸化する前、様々な期間空気下又はアルゴン下で貯蔵し、これらの試料から引き出された電荷を、 $(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^-$ を PEB* に還元するのに当初通過した電荷と比較した。PEB を PEB* へ循環し、次いで空気下で直ちに PEB に戻す間に（即ち、再酸化を、還元の最後の 15 分間以内に開始し、3 時間以内に完了した）、水の酸化の間に PEB* 中に貯蔵された電荷の 99.7% を、 H_2 生成のために回収することができることが分かった。長い貯蔵の期間にわたって、PEB* は徐々に再酸化され、その結果、密封容器中、空気下での 3 週間の貯蔵後、PEB* 中に当初貯蔵されていた電荷の 95% を H_2 生成のために回収することができ、密封容器中、空気下で 8 ル月後、電荷の 72% を回収することができた。別の試験で、PEB* の溶液を空気開放した容器中で 2 週間攪拌し、その後、PEB* 中に当初貯蔵されていた電荷の 98% を回収することができた。したがって、数日間の過程で、PEB* は、自然発生的な空気酸化に関して

10

20

30

40

50

実質的に安定であるが、それが徐々に再酸化される機構は複雑なようである。

【0255】

リンモリブデン酸もやはり、劣化が見られることなく、且つ、OERをHERから切り離すその能力の明らかな低下を伴うことなく、複数回酸化し還元することができる。これを支持するものであるが、0.5Mリンモリブデン酸水溶液の500回のサイクルのサイクリックボルタモグラムは、スペクトルの形状又は強度の変化を示さなかった。同様に、質量分析による、様々な電荷状態でのPEBの試料の分析により、それが還元され再酸化された場合、PEBは分解又は劣化を被っていないことが示された (Miras, H. N., Stone, D., Long, D.-L., McInnes, E. J. L., Kogerler, P. & Cronin, L. Inorg. Chem. 50, 8384-8391(2011))。 10

【0256】

PEBの完全な循環の例を以下に示す。この実験を、3電極構成と2電極構成の両方で、異なる電極、膜、PEB濃度(0.01~0.5M)及び対向電極区画中のH₃PO₄か又はHNO₃を用いて多數回実施した。すべての場合において、非常に類似した結果が得られた。典型的な反応は以下の通りであった：20mLの脱イオン水中の(H₃O⁺)[H₂Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻の0.5M溶液(pH 0.3)をH型セルの一方の区画中に取った。このチャンバーに、大面積のPt網作用電極及びAg/AgCl参照電極をさらに取り付けた。H型セルの他方の区画を40mLの1M H₃PO₄(pH = 0.9)で満たし、Pt網対向電極を取り付けた。セルの区画をナフィオン膜で分離した。電気分解を、室温で脱ガスすることなく空気に開放して+0.3V対Ag/AgClで開始させると、リンモリブデン酸が青色に変色するのが観察された。対向電極で気泡が目視された。-147.8Cが通過した後で電気分解を停止させた。次いで還元された試料を、3電極構成で、上記のようにして+0.9V対Ag/AgClで再酸化し、+147.4Cの電荷を引き出し、これは還元されたPEB中に当初貯蔵された電荷の99.7%に相当した。PEBはその元の黄色に戻り、この溶液(上記のように水で5.0×10⁻⁵Mに希釈した)のUV-visスペクトルは、5.0×10⁻⁵Mの新鮮な(H₃O⁺)[H₂Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻水溶液のスペクトルと正確に合致することが分かった。このプロセスを、分解が何ら明らかになることなく、複数回繰り返すことができる。図10は、還元前後での水の中の0.5M(H₃O⁺)[H₂Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻の試料のUV-visスペクトルと、(H₃O⁺)[H₂Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻と(H₃O⁺)[H₄Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻の50:50ミックスとの比較を、続いて再酸化された(H₃O⁺)[H₂Mo_{1.2}PO_{4.0}]⁻溶液のスペクトルと一緒に示す。これらすべての溶液は、スペクトル取得の直前に水で5.0×10⁻⁵Mに希釈したものである。 20

【0257】

図15は、+1.7V~+0.1V(対NHE)での1回の完全なサイクル後(実線)及び500回のそうしたサイクル後(点線)の0.5Mリンモリブデン酸のCVの比較を示している。2mm直径のPtディスク作用電極、Pt網対向電極及びAg/AgCl参照電極を備えた3電極、単一区画構成を、iR補償なしで、100mVs⁻¹の走査速度で使用した。 30

【0258】

図16は、ベンゾイル化セルロース膜のH₂に対する透過性を測定するために使用したH型セルの概略図である。 40

【0259】

PEBシステムの効率

本明細書で説明されるものなどの電気化学的なシステムの効率は、熱力学電位と、実際に用いられた動作電位の比として表すことができる。式5は、効率損失(E_{損失})をもたらす主要因子を以下のように与える：

$$E_{\text{損失}} = \text{陽極} + \text{陰極} + iR_{\text{溶媒}} + E_{\text{膜}} + E_{\text{pH}} \quad (\text{式5})$$

ここで、

陽極及び陰極は陽極及び陰極での過電位であり、

10

20

30

40

50

i_R 溶媒は溶液抵抗に伴う電位損失であり、
 $E_膜$ は膜に起因する電位損失であり、
 E_{pH} は、膜を横切る pH 勾配の形成に由来する電位損失である (Hernandez-Pagan, E. A. et al. Energy Environ. Sci. 5, 7582-7589(2012))。陽極及び陰極の過電位は、電極上に触媒を用いることによって低下させることができる。例えば、OER のための極めて効果的な陽極としての RuO₂ の使用は、およそ +1.5 V 対 NHE で 0.1 A cm⁻² の電流密度 (室温及び pH 1 で) を与えることができる (Lodi, G., Sivieri, E., De Battisti, A. & Trasatti, S. J. Appl. Electrochem. 8, 135-143(1978); Burke, L. D., Murphy, O. J., O'Neill, J. F. & Venkatesan, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 73, 1659-1671(1977))。これは、Pt 上での同じ電流密度についてのおよそ +2.05 V に匹敵する。その一方で、溶液及び膜による抵抗は、電極間の距離を短くし、膜厚さを最適化することによって最小化することができる。 E_{pH} 項はさらに問題であり (その効果は著しく酸性の条件下で軽減されるが)、式 6 によれば、膜の両端での pH 単位差当たり 59 mV の損失に相当する (Sleutels, T. H. J. A., Hamelers, H. V. M., Rozendal, R. A. & Buisman, C. J. N. Int. J. Hydrogen Energy 34, 3612-3620(2009)) :

$$E_{pH} = (RT/F) \ln (10^{(pH_{陰極} - pH_{陽極})}) \quad (\text{式 } 6)$$

したがって、この場合、 E_{pH} は 36 mV の領域にあり、誤差の主な原因である、 iR 溶媒の大きさに比べれば無視してよい (補足情報を参照されたい)。実際、酸素発生と水素発生の両方についてファラデー効率は 1 であるので、所与の電圧で得られた電流密度を比較することによって、Pt 電極での電気化学的に推進される水分解についての全システム効率を比較した。本明細書の図で提供されるデータを用いて、Pt 電極上の 100 mA cm⁻² での水素及び酸素の生成のための PEB システムについて、79 % の全効率 (OER 及び HER が連結されたままである単一ステッププロセスに対して) を得る。しかし、式 5 で論じた損失因子の非存在下では、この電流密度での PEB 電気分解セルについての理論的システム効率は、単一ステッププロセスに対して 97 % である。これは、単純に、PEB / PEB * 対を推進するのに必要な追加的な電圧 (約 60 mV) である (これらの効率の誘導についての補足情報を参照されたい)。上述したように、我々はこの差は、1 ステップシステムに対して 2 倍の影響を 2 ステップシステムに及ぼし、電流密度が増大するのにしたがってより大きな影響を及ぼすことになる (iR 溶媒は電流に対して明らかな依存性があるので)、残りの未補正溶液抵抗に帰すると考える。

【0260】

ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーによる上部空間分析 (GCHA, Gas chromatography headspace analysis) を、生成したガスをモニタリングするための空気圧動作式自動ガスサンプリング弁を備えた Agilent Technologies 社製 7890A GC システムを用いて、2 電極構成の気密性 H 型セル (図 9) で実施した。セルを、特注の気密性ガラス - 金属アダプター及び 1/8 インチ内径の銅管を用いた GC システムに接続した。使用したカラムは、30 メートル長さの 0.320 mm 大孔径 (widebore) HP モレキュラーシーブカラム (Agilent 社製) であった。GC オープン温度は 40 に設定し、キャリアガスは Ar であった。GC システムを、CK Gas Products Limited (UK) から供給されたアルゴン中、ある容積 % でこれらのガスの認証標準品を用いて、O₂ 及び H₂ について較正した。GC は、静的ガス試料とフラッシュしたガス試料の両方について較正した (以下参照)。

【0261】

図 9 に示した寸法は、セルのサイズのアイデアを提供するためだけのものであり、個々の H 型セルによって変動する。ガス入口ポート / 出口ポート及び電極ポートはクイックフリット式のガラス製ジョイントであった。これらにグリースを塗り、反応の開始前にクラシップで固定した。操作の間、各区画を攪拌した。

【0262】

容積 % 対ピーク面積の線形当てはめを行い、これによって、ピーク面積を H 型セル上部空間中の O₂ 及び H₂ の容積 % に変換させた。ヘンリーの法則を用いて溶液中の溶解ガス

10

20

30

40

50

の量も計算し、生成した H_2 及び O_2 の最終値をそれに応じて調整したが、大部分の場合その調整分は無視してよいものであった。ガス発生にともなうセル圧力の増大についての補正も行った。試料 - ループ切り替えの際に入ってきたセル中への少量の空気漏れを、空気中の O_2 及び N_2 の量を較正し、クロマトグラフで観察された N_2 の量をもとにしてこれらについての適切な補正を施して補正した。H型セル / GCシステム上部空間全体を、室温でセルを水で満たし、GC試料ループ (0.25 mL) のための容積、及びGCシステムへ、GCシステムから及びGCシステム内で管を相互に接続するための容積を加えて計算した。典型的な上部空間は 9.5 mL のオーダーであった。図 9 に示すように、異なる 2 つの実験バリエーションを用い、両方の方法を用いて O_2 及び H_2 上部空間濃度を決定した。両方の場合、GCシステムの検出限界内で、対向電極での PEB還元は酸素をもたらし（しかし、上部空間中で水素は検出されなかった）、対向電極での PEB酸化は水素をもたらした（しかし、サンプリングの際のセル中への少量の空気漏れからはごく僅かな酸素）。これらは、上部空間中で ± 0.04% の H_2 及び上部空間中で ± 0.08% の O_2 と測定された。

【0263】

最初に、静的セル構成は、反応上部空間中のガスの増大する濃度を測定するのに理想的であることが分かった。これは、各サンプリング事象について GC 試料ループ (0.25 mL) の容積だけしか失われないようにする、セル中へ戻る GC システムのガス出口ポートの経路指定を含んだ。この手法は H_2 を測定するためには非常に有効であった。しかし、水素がサンプリングループ中に拡散するにある遅延時間を伴った。これはガス生成（通過した電荷の曲線）とガス検出（図 13 を参照されたい）の間の時間のずれを説明している。通過した電荷を、電荷を予測される H_2 のモル数に変換し（2 F で除することによって。ここで F はファラデー定数である）、次いで 1 モルの理想ガスの常温常圧での標準容積を 22.4 L とすることによって、上部空間中の予測される容積 % に変換した。次いでファラデー効率を、通過した電荷ベースのガス容積 % と GC で測定されたガス容積 % の比をとって計算した。すべての H_2 測定を少なくとも 2 回実施し、平均ファラデー効率は、それぞれ Pt について 100.5% (± 2%)、炭素電極について 99.1% (± 2%) であった。主な誤差原因はセル上部空間の推定値 (± 1 mL) であった。代表的なトレースを図 13 に示す。

【0264】

図 13 は、炭素電極上での水素発生の間のセル上部空間中の累積的な H_2 の蓄積の代表的なトレースを示す。2 電極構成を 1.4 V の有効電位差で使用した。上部空間中の H_2 の予測容積 % を、電気分解の間に通過した電荷から計算した（「 H_2 計算値」：上の線）。電気分解は 480 分間で終了した。上部空間中の H_2 の容積 %（「 H_2 測定値」：下の線）は、2 時間毎にサンプリングして、静的セル構成の GC システムで決定した。水素が電気分解により生成したときと、GC でそれが測定されたときの時間のずれは、これらの静的条件下での GC システムにおいて、狭い管を通過する H_2 の拡散の遅さに起因している。

【0265】

酸素も静的セルで検出することができる。しかし、グラハムの拡散 (effusion) の法則のため、増大した O_2 の質量は、ガス生成とガス検出の間に長い時間ずれをもたらすことが分かった。一般に、これは、電気分解の最後の時点の 8 時間以内で、予測されるガスの 50% しか検出されないという結果となった。したがって、より迅速な O_2 分析のため、フラッシュしたセル構成を用いた。これは、電気分解反応が終了する前にある量の電荷を通過させ、次いで低圧 Ar フィードを用いて試料ループを通して、セル上部空間の内容物をフラッシングするステップを含む。上部空間内容物が数秒間以内に外部環境へフラッシュされるので、上部空間中のガス濃度の増分的な測定は排除された。しかし、フラッシング時間の枠内でサンプリングが行われれば、上部空間におけるガス濃度の正確な一点測定は行うことができる。通過した電荷を、電荷を O_2 の予測されるモル数に変換し（4 F で除することによって。ここで F はファラデー定数である）、次いで 1 モルの理想ガスの常

10

20

30

40

50

温常圧での標準容積を 22.4 L とすることによって、上部空間中の予測容積 % に変換した。次いでファラデー効率を、通過した電荷ベースのガス容積 % と GC で測定されたガス容積 % の比をとって計算した。

【 0266 】

O₂ 測定を少なくとも 3 回実施し、平均ファラデー効率は、それぞれ Pt について 100.2% ($\pm 5\%$)、炭素電極について 5% 未満であった。O₂ 定量化について見られたより大きい不確実性は、セル上部空間の推定の誤差と、サンプリングの間の GC システム中への空気漏れに適用した補正の誤差の両方を反映している。さらに、GC システムは、水素に対してより、酸素に対して本質的に感度が低い（キャリアガスとして Ar を使用した場合）。

10

【 0267 】

この手法を、高い周囲 O₂ レベルで、ベンゾイル化セルロース膜を使用する PEB 還元についてのファラデー効率を決定するためにも使用した。したがって、上部空間も溶液もどちらも、Ar による脱ガスは行わなかった。次いで PEB 還元を、5 mA cm⁻² ~ 9 mA cm⁻² の電極間の電流密度（浸漬された網の面積と、網の有効表面積が幾何学的インチ² 当たり約 9.1 cm² であるという製造業者の推定値をもとに）で、2 つの Pt 網電極を用いて開始した。次いでファラデー効率を、通過した電荷をもとにしたガス容積 % と、GC で測定されたガス容積 % の比をとって計算した。この場合、O₂ 測定を 2 回実施し、平均ファラデー効率は 96.2% ($\pm 5\%$) であった。これは、大気圧レベルの O₂ の存在下で PEB 還元を実施しても、この技術の誤差範囲内で、このプロセスのファラデー収率をそれほど変えないことを示唆している。

20

【 0268 】

伝達物質を用いた Pt 電極での酸素発生反応

2 つの区画の H 型セルの作用電極チャンバーに 1 M H₃PO₄ (pH = 0.9) をチャージし、他方のチャンバーを、水の中、pH 0.3 で 0.5 M (H₃O⁺) [H₂Mo₁₂PO₄₀]⁵⁻ と、その対応する 2 電子還元形態の (H₃O⁺) [H₄Mo₁₂PO₄₀]⁵⁻ の 50 : 50 ミックスで満たした。作用電極は 0.031 cm² の面積の白金ディスク電極であり、一緒にした対向 / 参照電極（2 電極構成）は大面積の Pt 網であった。H 型セルの 2 つのチャンバーは、カチオン（ここではプロトンだけ）は区画間を自由に移動できるが、アニオン（特に PEB アニオン）の移動は著しく減衰されるように、ナフィオン膜で分離した。

30

【 0269 】

図 11 は、そうしたセルを通る電流の密度が、印加される実効電圧（1 M H₃PO₄ 中で作用電極にかかるとして）の大きさとともにいかに変動するかを示している。同じセル構成についての電流密度曲線も比較のために示されているが、ここで、両方のチャンバーはどちらも 1 M H₃PO₄ で満たされている、即ち、PEB は使用されていない。PEB を使用した場合、印加される電圧が正であっても（名目上の作用電極での水の酸化、図 11）、又は負であっても（作用電極でのプロトンの還元）、所与の電圧でずっと大きな電流密度が得られることは明らかである。これを支持するものであるが、対向電極区画を PEB で満たし、+ 1 V 超又は - 1 V 未満の実効電圧を作用電極に印加した場合、作用電極から間断ない発泡が観察された。図 11 から推測されるように、1 M H₃PO₄ だけを用いて、セルにおいて少なくとも ± 2 V の電圧を使用するまで、いずれの電極からも発泡は目視されなかった。これらの条件下で生成したガスの性質及び量を確認するためにガスクロマトグラフィーによる上部空間分析（GCHA）を用いた（上記を参照されたい）。

40

【 0270 】

電気化学的なシステムの効率

酸素発生と水素発生の両方についてのファラデー効率が 1 であるので、所与の電圧で得られる電流密度を比較することによって、Pt 電極での電気化学的推進による水分解についての全体的システム効率を比較することができる。100 mA cm⁻² の電流密度をと

50

ると、水素と酸素を同時に生成させるための 1 ステッププロセスは 2 . 2 1 V を必要とし、これは 1 秒間にわたる電極の $0 . 2 2 1 \text{ J cm}^{-2}$ のエネルギー消費に等しい（図 3 A 、本文）。これは、 $0 . 1 \text{ C cm}^{-2}$ に値する酸素と水素の両方を生成する。

【 0 2 7 1 】

$1 0 0 \text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度で P t を用いたシステムについて、酸素発生を推進し、P E B を還元するためには $1 . 6 1 \text{ V}$ が必要であり（図 1 1）、 $1 0 0 \text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度で伝達物質を再酸化し、 H_2 を生成するためには $1 . 2 0 \text{ V}$ が必要である。これは、（1 秒間にわたって） $0 . 1 \text{ C cm}^{-2}$ の酸素を作製するためには $0 . 1 6 1 \text{ J cm}^{-2}$ の電極が必要であり、 $0 . 1 \text{ C cm}^{-2}$ の水素を作製するためには $0 . 1 2 \text{ J cm}^{-2}$ の電極が必要であることを意味する。これは、伝達物質に $0 . 2 8 1 \text{ J cm}^{-2}$ の電極の全エネルギーを与えて $0 . 1 \text{ C cm}^{-2}$ の電極の酸素と水素の両方を生成させ、1 ステップシステムに匹敵する 7 9 % の効率をもたらす。
10

【 0 2 7 2 】

1 ステップシステムと比較した理論的効率損失（即ち、本文の式 5 で挙げたすべての損失が無視できるほど小さい場合にもたらされる損失）は、単に、伝達物質を酸化 / 還元しなければならないことによって与えられるエネルギー的な不利益、即ち、 $0 . 0 6 \text{ V}$ である。したがって、 $1 0 0 \text{ mA cm}^{-2}$ で、これは、2 ステッププロセスを行うのには全部で $0 . 2 2 1 \text{ V} + 0 . 0 6 \text{ V} = 0 . 2 2 7 \text{ V}$ に等しくならなければならない。これは、1 ステップシステムと比較して、2 ステップシステムについて 9 7 % の理論的最大効率に等しくなる。この電流システムがこれに届かないという事実は、1 ステップシステムより 2 倍の影響を 2 ステップシステムに及ぼす、セル設計における残る未補正の抵抗に主に起因している。
20

【 0 2 7 3 】

P E B を用いた水分解のための代替の膜の探索

リンモリブデン酸は比較的大きい分子（MW 約 1 8 0 0 、実効断面積約 1 nm^2 ）（Himeno, S. & Takamoto, M. J. Electroanal. Chem. 528, 170-174(2002)）である。P E B が、 H_2 生成と O_2 生成を時間的に分けられるようにするという事実と関連して、これは、セルの 1 つの区画中に P E B を単に保持する膜を使用して、水溶液から純粋な H_2 及び O_2 ストリームを得ることができることを意味する。したがって、我々の H 型セル中のナフィオノン膜を、MW > 1 2 0 0 で分子を分離するように設計された市販のベンゾイル化セルロース透析膜（以下を参照されたい）で置き換えた。この膜は、数日間の時間的過程にわたって、一方の区画中の P E B : P E B * の 5 0 : 5 0 溶液と、他方の区画中の 1 M H_3PO_4 との混合を阻止するのに非常に効果的であることが証明された。前述のような炭素電極を含む 2 つの電極構成におけるこのセルの電流 - 電位 (i - V) 分析によって、ナフィオノン分離膜を用いた同じ電極構成について得られたものとほとんど同じ曲線が得られた。これは、ナフィオノンをセルロースで置き換えることによって、セル性能が損なわれていないことを示している。したがって、時間的に分離された O E R 及び H E R は、新たなタイプの膜（即ち、ナフィオノンほどガス不透過性でない可能性があるタイプ）を、セル上部空間中で H_2 と O_2 の危険な混合物が生み出されることなく、プロトン交換膜電解槽（P E M E）で使用するために考えることができる意味する。同様に、O E R と H E R を時間的に分離することは、高圧（2 0 0 バールを超える）で動作する P E M E にとって重要である可能性がある。そこでは、ナフィオノン膜を通じて浸透することによる H_2 損失の速度は最大で $0 . 4 \text{ A cm}^{-2}$ に相当する可能性があり、これは、そうした電解槽の安全性と長期的性能の両方を意味している（Barbir, F. Sol. Energy. 78, 661-669(2005)）。

【 0 2 7 4 】

膜の H_2 及び O_2 に対する透過性

H_2 がいかに早く膜（ベンゾイル化セルロース膜）を浸透するかを試験するために、図 1 6 に示す H 型セルを使用した。このセル設計において、2 つの区画についての上部空間はリンクされておらず、その結果、セル内のガスがクロスオーバーする唯一の経路は、—
50

方の側の上部空間中のガスがそのチャンバー中に存在する液体に溶解し、次いでその膜を通して他方のチャンバー中の液体中に拡散し、そこからこの他方のチャンバーの上部空間へ拡散するようになっている。このセルの一方の側を 30 mL の黄色の酸化された PEB で満たし、純粋な H₂ ガスで 100 分間バーリングした。この時間での H₂ によるバーリングの後、セルの PEB チャンバーの上部空間を密封し、セルの他方のチャンバーを 1 M H₃PO₄ の非脱ガス溶液で満たした。この 1 M H₃PO₄ チャンバーの上部空間を、Ar で非常に短時間（およそ 10 秒間）バージして過剰な酸素を除去し、続いてこのチャンバーの出口を GC と接続させた。

【0275】

次いで、1 M H₃PO₄ チャンバーの上部空間の圧力を、H₂ を含有するチャンバーの圧力以下にとどめることを確実にするために、ガスを再循環されることなく、即ちフローガスの陽圧で上部空間から 10 分毎にサンプリングした。この方法を用いて、30 分後に、1 M H₃PO₄ チャンバー上部空間中の H₂ を検出した。H₃PO₄ チャンバーの上部空間を H₂ で直接満たすと、この方法を用いて 20 分間以内で GC により水素を検出することができた。したがって、この膜は、その大きな細孔のサイズ及び製造業者の仕様と一致して、H₂ に対して本質的に自由に透過性であると考えられる。同様に、同じ理由で、この膜は O₂ に対しても自由に透過性であることが予想される。

【0276】

水素は空气中、4 容積% ~ 74 容積% の濃度で爆発性である。したがって、H₂ の生成が開始される前に、稼働電解槽の上部空間中の空気の大部分を圧縮し除去することが推奨される。使用のためにいすれにしろ H₂ 自体を圧縮し除去しなければならず、生成する O₂ の大部分はそれでも空气中へ放出できるので、これはそれほど困難ではないはずである。或いは、流動する液体システムにおいて、後の方の部分がこの「クロスオーバー」相の間に、O₂ によって汚染させないように、収集された、O₂ で汚染されている可能性のある H₂ の最も初期の部分をそらすことができる。或いは、ナフィオン膜を使用する場合、ガスのクロスオーバーはいすれにしろ少なく、PEB を、高圧の O₂ 及び H₂ が同時に生成するのを緩和させるために用いることができる（高温でのナフィオンを通した H₂ 及び O₂ の拡散は、これらの膜の劣化の主因の一つである）。

【0277】

H₂ に対する伝達物質の挙動：

黄色の完全に酸化されたリンモリブデン酸の 0.5 M 溶液に、H₂ ガスを 100 分間バーリングさせ、次いで H₂ 雾囲気下でさらに 14 h 揚拌した。（紺青色形態のリンモリブデン酸への還元を示す）色の変化は、目視でも UV-vis 分光法によても検出されなかつた（図 17 A 及び図 17 B を参照されたい）。したがって、酸化された伝達物質は、少なくともこの実験の時間的過程にわたって、純粋な H₂ ガスと反応しない、即ちこのプロセスについて電流密度を無視できると推定することができる。

【0278】

図 17 A は、H₂ で 100 分間バーリングし、次いで水素雾囲気下でさらに 14 h 揚拌する前（600 nm での下の線）と後（600 nm での上の線）の完全に酸化された 0.5 M リンモリブデン酸の試料の比較である。図 17 B は、図 17 A に示すスペクトルの差分スペクトル（バーリング後 - バーリング前）である。これらすべての溶液は、スペクトル取得の直前に水で 1.0×10^{-3} M に希釈した。750 nm 周りでのデータの不連続性は、この波長での検出器の切り替えによるものである。

【0279】

しかし、H₂ 下でのリンモリブデン酸の CV（図 18）は、空气中又は Ar 下の場合より低い度合いの可逆性を明示している。図 18 の CV は、領域 +0.2 V ~ +1.2 V（対 NHE）においてそれまで完全に可逆的な（空气中）還元波が、水素の雾囲気下の場合、疑似可逆的になってきたことを示している。これは、空气中での対応する波よりずっと平らで幅広くなる、およそ +0.65 V 対 NHE での第 1 の 2 電子還元の場合に特にそうである。したがって、水素生成の間、PEB 酸化還元波の完全な可逆性を維持するために

10

20

30

40

50

、上部空間からH₂を持続的に除去する（例えば、貯蔵のために圧縮することによって）必要があることを証明することができる。その波は空気下で完全に可逆的であるので、水の酸化反応の間にこれを必要とする必要性はより小さくなるはずである。

【0280】

図18は、空気下（実線）及びH₂下（点線）での0.5Mリンモリブデン酸のCVの比較である。2mm直径のPtディスク作用電極、炭素布対向電極及びAg/AgCl参照電極を備えた3電極の単一区画構成を、iR補償なしで、100mVs⁻¹の走査速度で使用した。

【0281】

質量分析

10

すべてのMSデータを、Bruker Daltonics Ltdから供給されたQ-トラップの飛行時間型MS（Maxis Impact）機器を用いて、水性媒体中で収集した。検出器は飛行時間型のマイクロチャネルプレート検出器であり、すべてのデータをBruker Daltonics社製データ解析4.1ソフトウェアを用いて処理し、シミュレートした同位体パターンを、Bruker社製の同位体パターンソフトウェア及び分子量カルキュレーター6.45を用いて詳細に調べた。使用した較正溶液は、約300m/z～5000m/zでの較正を可能にするAgilent社製ESチューニング混合溶液、レコーダー番号G2421Aであった。この溶液をMeCNで、60：1で希釈した。試料を、100μL/hで直接注入によりMS中に導入した。

【0282】

20

記録されたすべてのMSスキャンについてのイオン分極率は、4500Vの毛管チップセット電圧、-500Vのエンドプレートオフセット、300Vppのファネル1RF及び400Vppのファネル2RFで、180°で負であった。質量分析のためのすべての試料は以下のようにして調製した。リンモリブデン酸の0.5M溶液を、2区画のナフィオン膜セル中のAg/AgCl参照電極を含む2つのPt網電極で適切な量の電荷が通過するまで電気分解した。次いでこの電気分解溶液の0.1mL試料を取り出し、4.9mL脱イオン水で希釈した。次いでこのより希釈された0.1mLの溶液を取り、3.9mL MeCNで希釈した。次いでこれらの試料をMS中へ直接注入するために使用した。得られたスペクトル（データは示していない）は、還元され再酸化された場合に、PEBが分解又は劣化していないことを示している（スペクトルの類似性によって明示されている通り）。

30

【0283】

キノン伝達物質

リンモリブデン酸の代替品として、キノン化合物を、水素及び酸素の発生のための電気化学セルにおける伝達物質として使用した。図19は、水分解により水素及び酸素を発生させるためのキノンベースの伝達物質アプローチの概略図である。

【0284】

図19は、1,4-ベンゾキノン-2-スルホネート及びその還元されたパートナーである1,4-ジヒドロキシ-ベンゼン-2-スルホネートを用いた、水素（左のセル）及び酸素（右のセル）を発生させるための2セルシステムの概略図を示す。

40

【0285】

伝達物質1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートは、水素を生成させるセルにおいてリン酸塩緩衝液中、pH0.77で、0.5Mで使用した。比較のために、伝達物質リンモリブデン酸を、水素を発生させるセルにおいてリン酸塩緩衝液中、pH0.35で、0.5Mで使用した。セルでは、Pt作用電極、炭素参照電極及び対向電極並びにナフィオン膜を使用した。伝達物質を、電気化学セル中、膜の作用電極側に配置した。図20は、水素発生実験について、1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートを、リンモリブデン酸であるPMAと比較して、電圧降下にともなう電流の変化を示す。

【0286】

50

図21は、上記実験で使用した電気化学セルの上部空間にある水素の量の変化を示す。c a . 3 5 0 分間の反応時間後、理論量の94.9%の利用可能な水素がシステムから生成した。

【0287】

図22は、伝達物質1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートを添加する前後での、水素を生成させるセル中の通過した全電荷の変化を示す。このセルは、Pt作用電極並びに炭素フェルト対向電極及び参照電極を含む。電圧は-0.8Vであった。伝達物質の添加前、観察された電流はバックグラウンドレベルに過ぎなかった。伝達物質の添加によって、通過電流の約78倍の増加がもたらされている。伝達物質が完全に酸化されると、全電流は増大しない。記録されたデータは、理論量の98.3%の電荷が通過したことを示した。10

【0288】

図23及び図24は、伝達物質1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートが、多数の酸化及び還元(CV)サイクルの間その活性を保持していることを示している。図24は、伝達物質1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートの電気化学的反応性が、500回のCVサイクル後でも実質的に同じままであることを示している。CV実験を、リン酸塩緩衝液中、pH1で、1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートと1,4-ジヒドロキシ-2-スルホネートの1:1混合物を用いてガラス状炭素作用電極、Pt対向電極及び銀/塩化銀参照電極で実施した。20

【0289】

伝達物質1,4-ベンゾキノン-2-スルホネートの安定性は、pH4及びpH7の緩衝電解質中でも立証された(データは示していない)。

【0290】

比較例 - PEBとしてのI⁻/IO₃⁻リレーの検討

OER開始とHER開始との間に酸化還元波を有する(水分解に必要な電位が二等分されるように)「酸化還元伝達物質」を用いた水分解は、人工的なZ-スキームとして公知の光化学的システムにおいて従来実証されている(Bard, A. J. J. Photochem. 10, 59-75(1979))。この関連で用いられる最もよく見られる2つのリレーはFe²⁺/Fe³⁺対及びI⁻/IO₃⁻対である(Darwent, J. R. & Mills, A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 78, 359-367(1982); Abel et al.; Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149-154(1994))。しかし、どちらのリレーも、PEBとして使用するのには適していない。I⁻/IO₃⁻対の場合、ヨウ化物の酸化は、きれいにヨウ素酸塩種をもたらすのではなく、むしろヨウ素酸塩とヨウ素の混合物を生成し、これがさらに反応してI₃⁻種をもたらす恐れがあることは公知である(Darwent, J. R. & Mills, A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 78, 359-367(1982); Abel et al.; Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. J. Electroanal. Chem. 364, 149-154(1994); Skolnik, E. G. Compilation Of Site Visit-Based Technical Evaluations Of Hydrogen Projects 1996-2001, Washington DC(2002); <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/815055-bLCRmy/native/815055.pdf>(accessed 28th. October, 2012))。我々が、PEBとしてのNaIの使用を試みると(以下を参照されたい)、穏やかな電位での酸化ステップの間のPEBの非常に急速な変色を観察した(純粋なNaIと純粋なNaIO₃はどちらも無色の溶液をもたらすはずである)。続くPEB区画でのデンプン試験によって、実際、ヨウ素が生成したことが示された。イオンのサイズが小さいこと(これは、ベンゾイル化セルロース膜は、セルの一方の側の中にそれらを保持しないことを意味する)、それらの正電荷(これは、そのイオンが、それをいずれにしろ攻撃することが分かっているナフィオン膜を通して浸透できることを意味する)のため、及びFe²⁺塩が水溶液中で安定ではなく、自然発生的に再酸化されてFe³⁺塩になる傾向がある(したがって、Fe²⁺の空気による再酸化は電気化学的な再酸化と競争することになり、H₂の収率が低下する)ため、Fe²⁺/Fe³⁺対はPEBとして不適切である。これらの理由のため、上記対のどちらも、効果的に安定なPEBとして、リ4050

ンモリブデン酸に匹敵できるものではない。

【0291】

0.5MのNaI水溶液(4mL、pH=5.0)をH型セルの一方の側に入れ、7mLの0.1M NaH₂PO₄(pH=4.7)を他方の区画に入れた。これらの区画はナフィオン膜で分離した。NaI区画はPt網作用電極及びAg/AgCl参照電極をさらに備えており、NaH₂PO₄区画はPt網対向電極を含有した。バルク電気分解を+1.0V対Ag/AgClで開始させた。電気分解の開始のすぐ後、作用電極区画は黄色になり、次いで次第に暗い色になってきた。

【0292】

デンプン溶液を用いた試験は、次いでI₂が、このチャンバー中に存在していることを示した(NaI及びNaIO₃溶液を用いたデンプン試験は、これらの中にI₂が存在することは全く示さなかった)。75°Cの電荷が通過した後(NaIの完全な1電子酸化に必要な電荷のおよそ40%)、作用電極区画中で沈殿が起り、電気分解が終了した。この段階で、作用電極区画は暗褐色で濁っていた。

【0293】

文献

- 1 . A. Damjanovic, A. Dey, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 113, 739(1966)
 2 . W. Erbs, J. Desilvestro, E. Borgarello, M. Gratzel, J. Phys. Chem. 88, 4001(1984)
 3 . S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Chem. Mater. 23, 4102(2011)
 4 . Long et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1736
 5 . W. Erbs, J. Desilvestro, E. Borgarello, M. Gratzel, J. Phys. Chem. 88, 4001(1984)
 6 . Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1196(2010)
 7 . A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, Electrochim. Acta 48, 1543(2003)
 8 . G. A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 13, 267(1974)

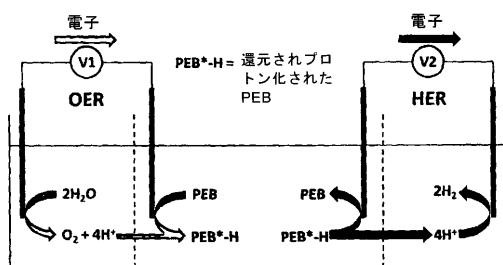
追加の文献

- 9 . Abe, R., Sayama, K. & Sugihara, H. J. Phys. Chem. B 109, 16052-16061(2005).
 10 . Armaroli, N. & Balzani, V. ChemSusChem. 4, 21-36(2011).
 11 . Atlam, O. Int. J. Hydrogen Energy 34, 6589-6595(2009).
 12 . Barber, J. Chem. Soc. Rev. 38, 185-196(2009).
 13 . Barbir, F. Sol. Energy. 78, 661-669(2005).
 14 . Bard, A. J. J. Photochem. 10, 59-75(1979).
 15 . Burke, L. D., Murphy, O. J., O'Neill, J. F. & Venkatesan, S.J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 73, 1659-1671(1977).
 16 . Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Chem. Rev. 110, 6503-6570(2010).
 17 . Cook, T. R. et al. Chem. Rev. 110, 6474-6502(2010).
 18 . Darwent, J. R. & Mills, A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 78, 359-367(1982).
 19 . Davis, S. J., Caldeira, K. & Matthews, H. D. Future CO₂ Science 329, 1330-1333(2010).
 20 . Engstrom, R. C. & Strasser, V. A. Anal. Chem. 56, 136-141(1984).
 21 . Funk, J. E. Int. J. Hydrogen Energy 26, 185-190(2001).
 22 . Gust, D., Moore, T. A. & Moore, A. L. Acc. Chem. Res. 42, 1890-1898(2009).
 23 . Hamann, C. H., Hamnett, A. & Vielstich, W. Electrochemistry (2nd. Edition) Wiley-VCH, Weinheim.
 24 . Haussinger, P., Lohmuller, R. & Watson, A. M. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Hydrogen, 2. Production. Wiley-VCH, Weinheim(2005). 50

- 2 5 . Hernandez-Pagan, E. A. et al. *Energy Environ. Sci.* 5, 7582-7589(2012).
2 6 . Himeno, S. & Takamoto, M. *J. Electroanal. Chem.* 528, 170-174(2002).
2 7 . Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y. *Catal. Today* 139,244-260(2
009).
2 8 . Hydrogen Production, Worldwide and U.S. Total Hydrogen Production, U.S. De
partment of Energy Hydrogen Analysis Resource Center, <http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/> Hydrogen /article/706, accessed June 26th. 2012.
2 9 . Kanan, M. W. & Nocera, D. G. *Science* 321, 1072-1075(2008).
3 0 . Lewis, N. S. & Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 15729-1573
5(2006). 10
3 1 . Lodi, G., Sivieri, E., De Battisti, A. & Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem*
. 8,135-143(1978).
3 2 . Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Abe, R. & Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* 132,
5858-5868(2010).
3 3 . Maeda, K., Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. & Hori, T. *J. Electroanal. Ch*
em. 364, 149-154(1994).
3 4 . Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H. & Hu, X. *Chem. Sci.* 2, 1262-1267(2011).
3 5 . Miras, H. N., Stone, D., Long, D.-L., McInnes, E. J. L., Kogerler, P. & Cr
onin, L. *Inorg. Chem.* 50,8384-8391(2011).
3 6 . Miras, H. N., Wilson, E. F. & Cronin, L. *Chem. Commun.*, 1297-1311(2009). 20
3 7 . Olah, G. A., Prakash, G. K. S. & Goeppert, A. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12881
-12898(2011).
3 8 . Onuki, K., Kubo, S., Terada, A., Sakaba, N. & Hino, R. *Energy Environ. Sci*
. 2, 491-497(2009).
3 9 . Paul, B. & Andrews, J. *Int J. Hydrogen Energy* 33, 490-498(2008).
4 0 . Pozio, A., Silva, R. F., De Francesco, M. & Giorgi, L. *Electrochim. Acta* 4
8, 1543-1549(2003).
4 1 . Schrock, R. R.. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 17087(2006).
4 2 . Skolnik, E. G. *Compilation Of Site Visit-Based Technical Evaluations Of Hy*
drogen Projects 1996-2001, Washington DC(2002);<http://www.osti.gov/bridge/services/purl/815055-bLCRmy/native/815055.pdf>(accessed 28th. October, 2012). 30
4 3 . Sleutels, T. H. J. A., Hamelers, H. V. M., Rozendal, R. A. & Buisman, C. J
. N. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 3612-3620(2009).
4 4 . Tanaka, N., Unoura, K. & Itabashi, E. *Inorg. Chem.* 21,1662-1666(1982).
4 5 . Tsigdinos, G. *ATop. Curr. Chem.*76,1-64(1978).
4 6 . Walter, M. G. et al. *Chem. Rev.* 110, 6446-6473(2010).

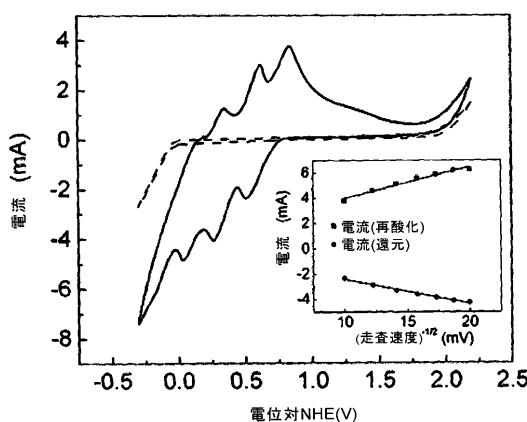
【図1】

Figure 1



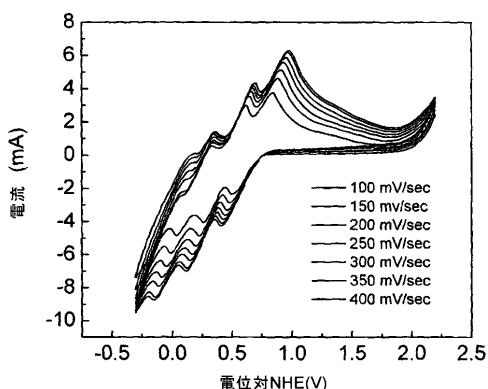
【図2】

Figure 2



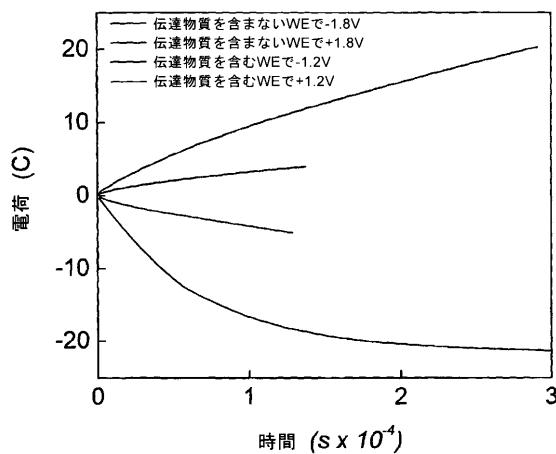
【図3】

Figure 3



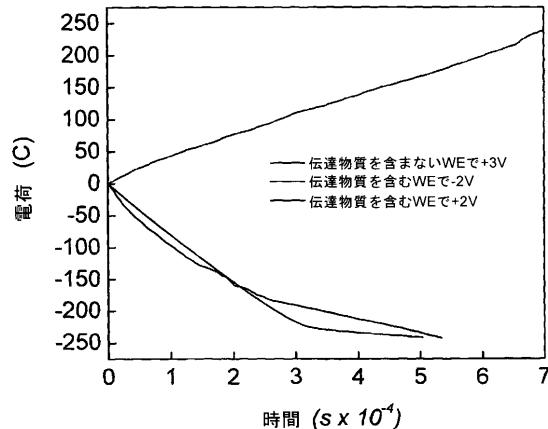
【図4】

Figure 4



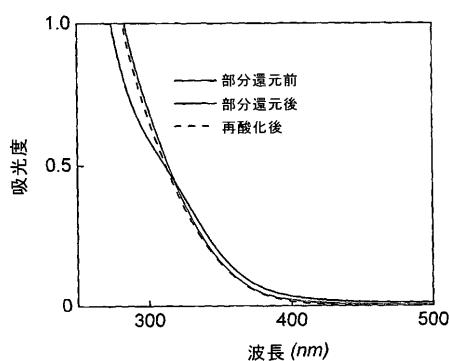
【図5】

Figure 5



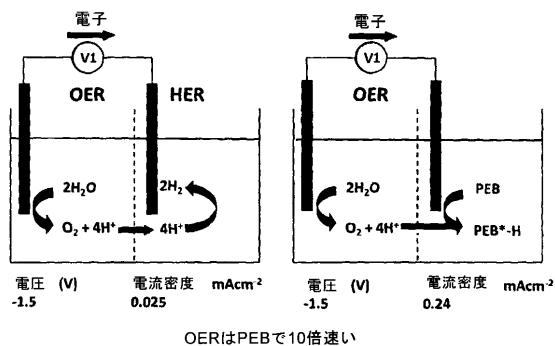
【図6】

Figure 6



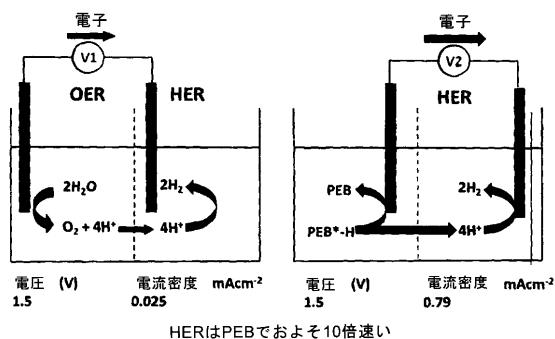
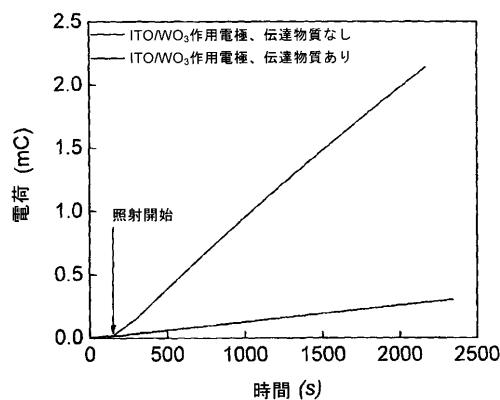
【図8】

Figure 8



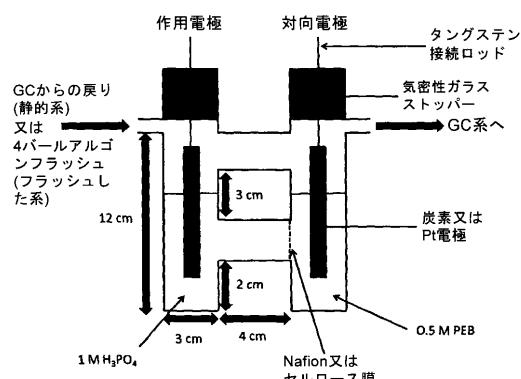
【図7】

Figure 7



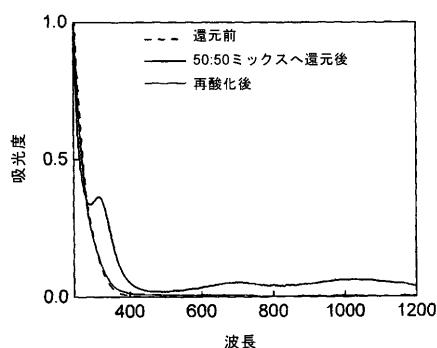
【図9】

Figure 9



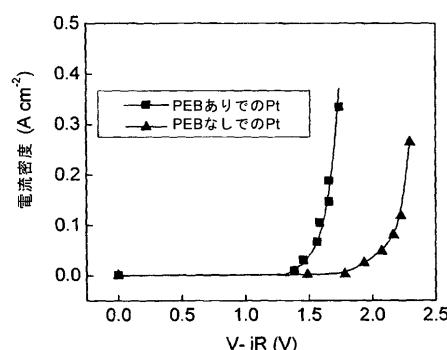
【図10】

Figure 10



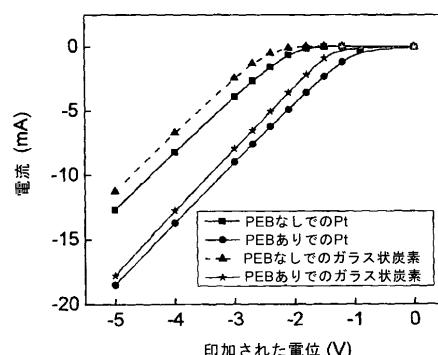
【図11】

Figure 11



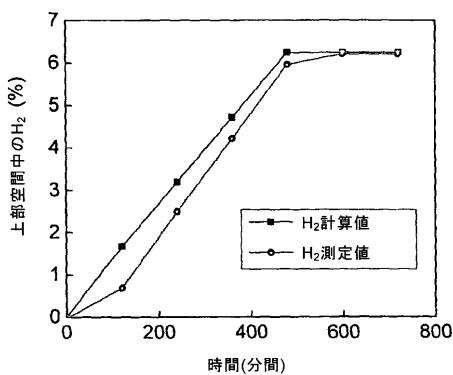
【図12】

Figure 12



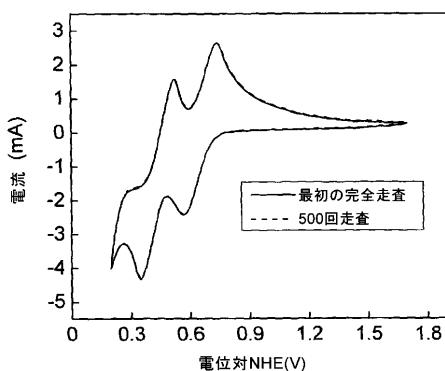
【図13】

Figure 13



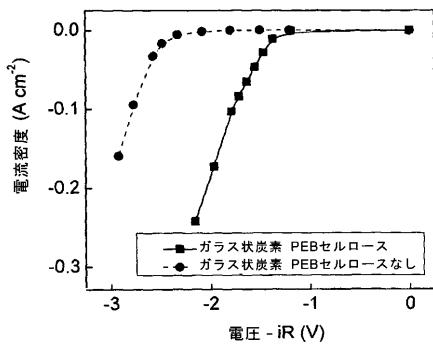
【図15】

Figure 15



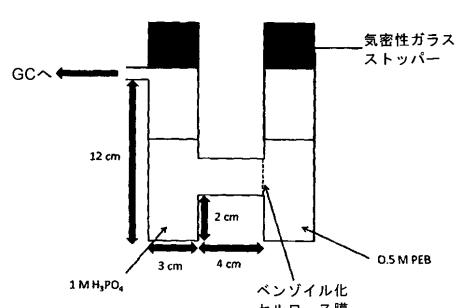
【図14】

Figure 14



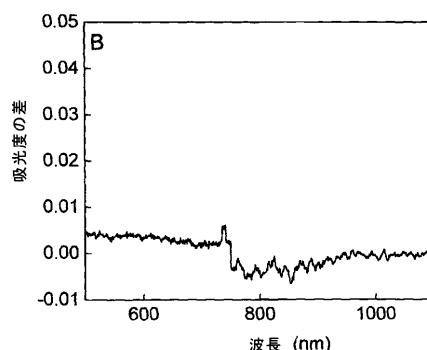
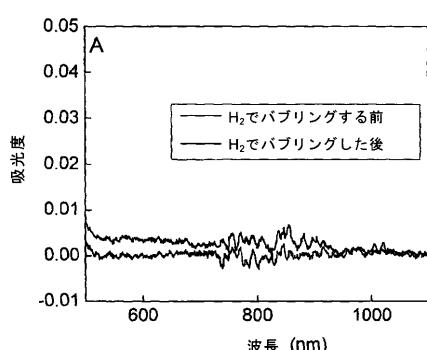
【図16】

Figure 16



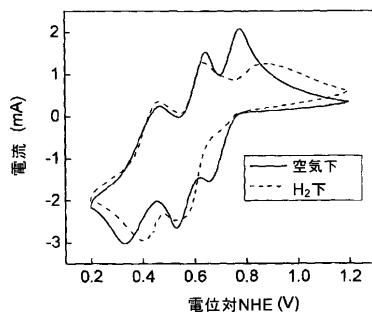
【図17】

Figure 17



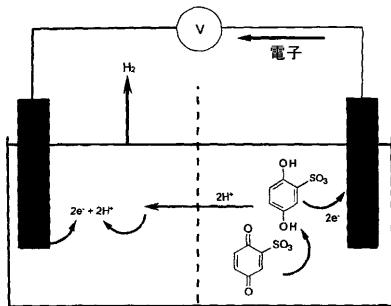
【図18】

Figure 18



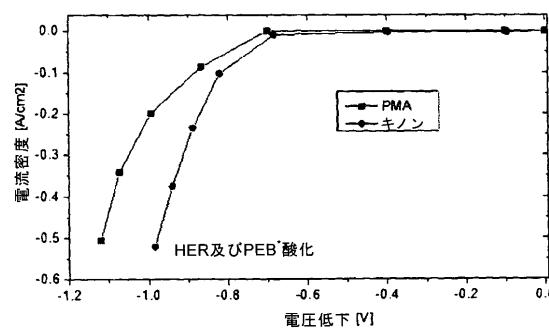
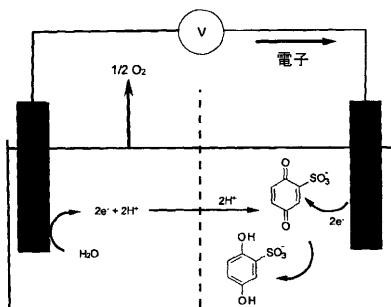
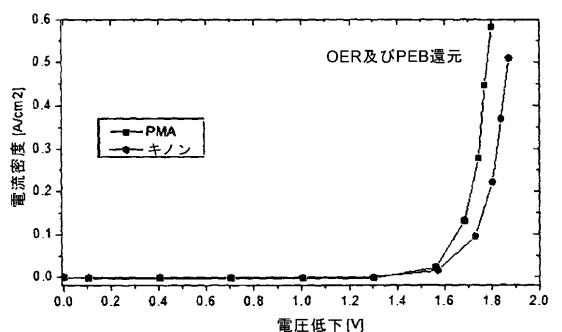
【図 19】

Figure 19



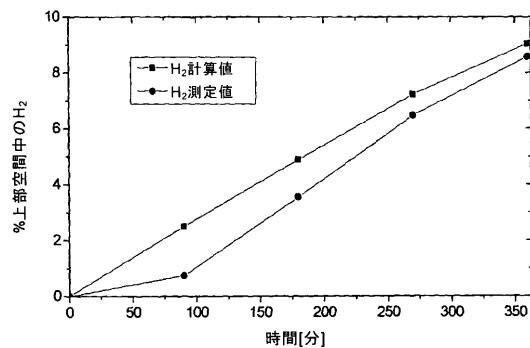
【図 20】

Figure 20



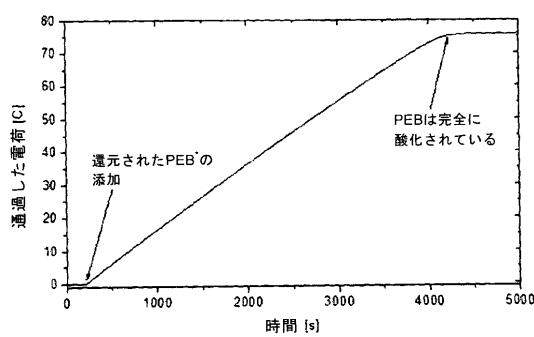
【図 21】

Figure 21



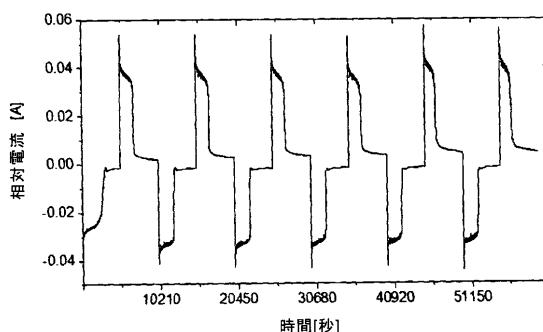
【図 22】

Figure 22



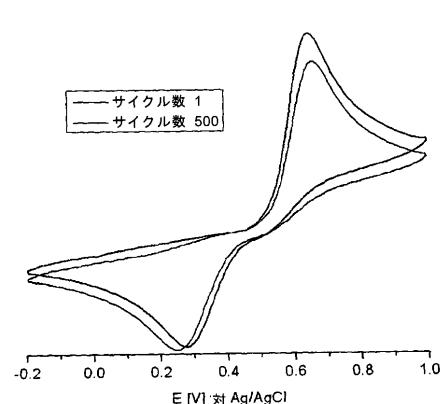
【図 23】

Figure 23



【図 24】

Figure 24



フロントページの続き

(74)代理人 100096482

弁理士 東海 裕作

(74)代理人 100188352

弁理士 松田 一弘

(74)代理人 100131093

弁理士 堀内 真

(72)発明者 クローニン リーロイ

イギリス国 ジー 12 8 キューキュー ストラスクライド グラスゴー ユニヴァーシティーア
ヴェニュー ジョセフブラックビルディング ユニヴァーシティーオブグラスゴー スクールオブ
ケミストリー

(72)発明者 シメス マーク

イギリス国 ジー 12 8 キューキュー ストラスクライド グラスゴー ユニヴァーシティーア
ヴェニュー ジョセフブラックビルディング ユニヴァーシティーオブグラスゴー スクールオブ
ケミストリー

審査官 宮本 靖史

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2007 / 0012578 (US, A1)

米国特許出願公開第 2004 / 0256247 (US, A1)

国際公開第 2002 / 085793 (WO, A1)

米国特許出願公開第 2003 / 0024879 (US, A1)

国際公開第 2004 / 112214 (WO, A2)

特開昭 64 - 047890 (JP, A)

国際公開第 2012 / 049494 (WO, A1)

米国特許出願公開第 2013 / 0256152 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 25 B 1 / 00 - 9 / 20

C 25 B 13 / 00 - 15 / 08

J S T P l u s / J S T 7580 (J D r e a m I I I)