

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6810034号
(P6810034)

(45) 発行日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(24) 登録日 令和2年12月14日(2020.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C25B 9/00	(2021.01)	C 25 B	9/00	A
C25B 11/04	(2021.01)	C 25 B	11/04	Z
C25B 1/04	(2021.01)	C 25 B	1/04	
C25B 9/70	(2021.01)	C 25 B	9/18	

請求項の数 10 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2017-526564 (P2017-526564)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
 (65) 公表番号 特表2017-534764 (P2017-534764A)
 (43) 公表日 平成29年11月24日 (2017.11.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/IL2015/051120
 (87) 國際公開番号 WO2016/079746
 (87) 國際公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 審査請求日 平成30年11月17日 (2018.11.17)
 (31) 優先権主張番号 62/081,671
 (32) 優先日 平成26年11月19日 (2014.11.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 399042535
 テクニオン・リサーチ・アンド・ディベロ
 ップメント・ファウンデーション・リミテ
 ッド
 イスラエル国 3200003 ハイファ
 , テクニオン シティ
 (74) 代理人 100133503
 弁理士 関口 一哉
 (72) 発明者 ロートシルト, アヴナー
 イスラエル国 3475202 ハイファ
 ブネイ ブリト ストリート 4
 (72) 発明者 グレーダー, ジデオン
 イスラエル国 3440219 ハイファ
 レイチエル ストリート 34/3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水電解による水素製造のための方法およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶液から水素ガスおよび酸素ガスを交互に発生させるために構成されたシステムであつて、

作用電極とレドックス活性電極とを含む区画を含み、

前記区画が、水溶液を受け入れるための入口と、前記区画から水素ガスまたは酸素ガスを制御可能に排出するための少なくとも1つのガス出口とを有し、

前記作用電極が、印加電気バイアスに応答して前記水溶液中の水の還元をもたらしてそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させるように構成されており、

前記レドックス活性電極が、前記印加電気バイアスに応答して前記水溶液中で前記水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けるように、かつ、還元を受けてそれによって電気バイアスの非存在下で酸素ガスを発生させるように、構成されており、前記作用電極とレドックス活性電極との間で印加バイアスが、25Vで測定されるとき少なくとも1.23Vである、システム。

【請求項 2】

前記作用電極とレドックス活性電極との間で前記印加電気バイアスが、25Vで測定されるとき1.23~1.8V、25Vで測定されるとき1.23~1.6V、または25Vで測定されるとき1.23~1.5Vである、請求項1に記載のシステム。

【請求項 3】

前記レドックス活性電極が、水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)を含む、請求項1に記

10

20

載のシステム。

【請求項 4】

前記水酸化ニッケルが酸化によってニッケルオキシ水酸化物 (NiOOH) に変換される、請求項 3 に記載のシステム。

【請求項 5】

前記ガス出口からの水素ガスを受け入れるための貯留器をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 6】

セル内で水溶液から水素ガスおよび酸素ガスを発生させる方法であって、作用電極とレドックス活性電極との間に、25 で測定されるとき少なくとも1.23Vである電気バイアスを印加することを含み、前記セルが、水溶液を含み、前記作用電極において前記水溶液中の水の還元をもたらしてそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させ；

前記水素ガスを前記セルから排出させることを含み；

前記レドックス活性電極が水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けて、少なくとも部分的に酸化されたレドックス活性電極が得られ、

電気バイアスの非存在下で前記セルに刺激を印加することによって、前記少なくとも部分的に酸化されたレドックス活性電極が還元を受けることをもたらし、それによって前記レドックス活性電極を再生し、かつ酸素ガスを発生させることを含む、方法。

【請求項 7】

水溶液から水素ガスおよび酸素ガスを連続的に交互に発生させるための、請求項 6 に記載の方法であって、水溶液を含むセル内で作用電極とレドックス活性電極との間に、25 で測定されるとき少なくとも1.23Vである電気バイアスを印加して前記水溶液中の水の還元ならびに水素ガスおよび水酸化物イオンの発生をもたらすことを含み、

前記レドックス活性電極が水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けて、少なくとも部分的に酸化されたレドックス活性電極が得られ、

前記少なくとも部分的に酸化されたレドックス活性電極が再生を受けて酸素ガスを発生させることをもたらすこと；ならびに

続いて前記水溶液中の水の還元および水素ガスの発生をもたらすことを含む、方法。

【請求項 8】

前記刺激が、電気刺激および / または熱刺激を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

水素ガスの発生が、作用電極とレドックス活性電極との間で、25 で測定されるとき1.23 ~ 1.8V、25 で測定されるとき1.23 ~ 1.6V、または25 で測定されるとき1.23 ~ 1.5V である印加バイアスの下で達成される、請求項 6 ~ 8 のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

酸素ガスの前記発生がバイアスの非存在下で達成される、請求項 6 ~ 9 のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、そのいくつかの実施形態において、水素製造に関し、より詳しくは、他を排除するものではないが、水電解によって水素製造を行うための新規なシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

【0002】

再生可能エネルギーの問題は、過去数十年間に亘って多くの研究の的となってきた。エネルギー需要は増大しており、強い経済成長および人口増加に押されてさらに急速に増大することが予想される。このエネルギーは主に化石燃料によって供給されている (EIA

50

データによれば 82%）。これは、結果として生じる汚染および天然資源の枯渇を主とするいくつかの課題を呈する。

【0003】

これらの課題は、再生可能資源に基づくエネルギー・システムの必要性をもたらす。具体的には、発電および、電力供給網へのそのようなシステムの組み込みのための解決策に的を絞って多くの取り組みがなされてきた。そのようなシステムの顕著な例は、太陽光発電による電力生産である。

【0004】

しかし、再生可能エネルギーに基づく電気システムは、間欠性の問題に直面し、エネルギー生産期間とエネルギー需要との間での不一致が主な課題である。この不一致は、供給網の安定性に脅威をもたらし、供給網への再生可能エネルギーの組み込みに対する障壁を生む。太陽光発電による電力の場合、太陽光エネルギーは日中にのみ供給され、そのうえ、望ましくない天候条件によって妨害され得る。

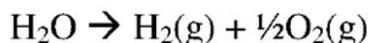
【0005】

この障害の克服への有望な道筋は、合成燃料への再生可能エネルギーの変換である。これに関して、再生可能燃料として検討されている主な候補の一つは分子状水素(H_2)である。分子状水素は、天然には滅多に見つからないが、それは水分子中に莫大な量が貯蔵されており、電気分解によって水から放出され得る[1][2][6][7]。例えば、Krol, R. および Gratzel, M. (2012) Photoelectrochemical hydrogen production、第1版、ニューヨーク: Springer.; Bakら(2002) International journal of hydrogen energy、27(10)、pp. 991-1022; Pinnaudら、(2013) Energy & Environmental Science、6(7)、pp. 1983-2002; Ursuら(2012) Proceedings of the IEEE、100(2)、pp. 410-426を参照されたい。

【0006】

電気分解は、電解液中に電流を通り、電解質を分解する化学反応をもたらすプロセスである。水電解では、水性電解液中に浸した2つの電極に外部電源を接続する。電極は典型的には不活性金属から作られており、起こる反応は電解液中の水性種の酸化および還元である。電流は、イオンを、還元反応または酸化反応のいずれかの起こる反対電荷の電極へと移動させる。広く用いられているアルカリ水電解では、電解液はアルカリ溶液であり、通常は KOH または NaOH の濃縮溶液である。水酸化物イオン(OH^-)は、酸化発生反応(OER)が起こって酸素ガス(O_2)が発生するアノードへと、移動する。水素ガス(H_2)は、水の還元すなわち水素発生反応(HER)が起こるカソードにおいて発生する。全体としての反応は：

【化1】



である。

【0007】

RuO_2 および IrO_2 は、最も低い過電位を呈することから、OER のための現在考えられる最適材料である。しかし、 RuO_2 および IrO_2 は高価でありアルカリ溶液中の長期安定性に乏しいため、ニッケルおよびその合金のオキシ水酸化物膜がより頻繁に OER アノードに使用されている [Lyonsら、Int. J. Electrochem. Sci. 2012、7: 2710-1763]。

【0008】

大抵の水電解システムのもう1つの構成要素は、効率および安全性のために生成ガスが互いに混ざり合うのを防止するために必要な膜である。膜は、反応生成物である酸素と水素とを分離する一方で、イオンの移動を可能にし、それによってアノードとカソードとの

10

20

30

40

50

間でのイオン電流を容易にする。

【0009】

アルカリ水電解のために膜の使用を採用する現在実施されている技術は、典型的には、中で両反応を起こす単一セルであってカソード区画とアノード区画とが膜によって分離されている単一セルの概念に基づいている。しかしながらこの配置は、例えば、システム内に光電極などの物質を導入する場合には適合しない。

【0010】

過去40年間のうちに光電極は幅広く研究されてきており、それらは、光電気化学（PEC）セルを採用する水電解のための技術において、持続可能な水素製造システムのために有望であると考えられる。

10

【0011】

PECセルは、半導体光アノードおよび金属カソードならびに／または、半導体光カソードおよび金属アノードから構成される。半導体光電極がそのバンドギャップよりも大きなエネルギーの光で照らされると、電子が価電子帯から導電体へと励起され、正孔対が生まれる。

【0012】

金属カソードおよび半導体光アノードを使用するアルカリ水電解の場合、酸素形成が起こる光アノード／電解液界面に、正孔が蓄積される。電子は接続線を通じて、水素形成が起こる金属カソードへと輸送される。水酸化物イオンは、電解液の中を通じて反対方向へ、つまりカソードからアノードへと移動し、それにより、電子が（アノードをカソードと接続する電線を通じて）外部回路内を移動しイオンが電解液の中を移動する、という電流ループを閉じる。

20

【0013】

H_2 および O_2 への PEC 水分解は、化学的に安定で著しく広い光吸収断面を有する半導体材料の開発および探索を必要とする。Fujishima および Honda による TiO_2 電極上での水の光分解の発見以来、半導体金属酸化物が注目され続けてきた [例えば、Sivulaら (2011) ChemSusChem, 4 (4), pp. 432-449 を参照]。様々な酸化物の中でも、安定かつ無毒で豊富に存在し可視光下で光活性を有する材料であるヘマタイト (- Fe_2O_3) は、多くの関心の対象となってきた [例えば、米国特許第 6228535 号明細書を参照]。

30

【0014】

光電極の使用から生じる一つの問題は、日光を集めるために必要となる大きな面積である、というのも、光電極における光電流密度は金属対極における電流密度よりもはるかに小さいからである。

【0015】

それゆえ、光電極区画の大きさは金属対極のそれよりもはるかに大きくなくてはならない。これは、組立体の全体を密封することの必要性ゆえに、上述の単一セル配置において大きな難点をもたらす。太陽光 PEC 水素製造設備は、水素ガスを捕集するためにアレイ全体が完全に密封されていることを要求する。これは、PEC 太陽光集光器の巨大な面積、さらには安全でなく閉じ込めが難しくその収容に特別な材料を必要とする生成 H_2 の性質を考慮すれば、非常に難しい技術的課題である。

40

【0016】

水素ガスの製造、貯蔵および輸送はさらなる障害をもたらす。水素ガスは拡散性が高い；それは極端に低い密度および広い燃焼範囲を有する。酸素が生じるのと同じセル内の水素製造は、システム効率低下の可能性に加えて安全性の問題を提起する。水素ガスのこれらの特性は、配給から貯蔵を経て最終使用までの各ステップにおける本質的な難しさにつながる。部分溶体として水素は、水素に比べてより安全でありかつ取り扱いがより容易な炭素または窒素のキャリアを使用して貯蔵および輸送することができる。いずれにしても、太陽光アレイ部位において水素と酸素とが単一セル内で生じる配置では、この部位から配給網または燃料製造部位へと水素を輸送する必要がある。

50

【0017】

さらなる背景技術としては、例えば、国際特許出願US2006/014122号明細書（国際公開第2006/113463号パンフレットとして公開）および米国特許出願公開第2012/0121998号明細書が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】米国特許第6228535号明細書

【特許文献2】国際特許出願US2006/014122号明細書（国際公開第2006/113463号パンフレット）

10

【特許文献3】米国特許出願公開第2012/0121998号明細書（非特許文献）

（非特許文献1）Krol, R. およびGratzel, M. (2012) *Photovoltaic electrochemical hydrogen production*, 第1版、ニューヨーク: Springer (非特許文献2) Bakら(2002) *International journal of hydrogen energy*, 27(10), pp. 991-1022 (非特許文献3) Pinaudら、(2013) *Energy & Environmental Science*, 6(7), pp. 1983-2002 (非特許文献4) Ursuら(2012) *Proceedings of the IEEE*, 100(2), pp. 410-426 (非特許文献5) Lyonsら、Int J Electrochem Sci 2012, 7: 2710-1763 (非特許文献6) Sivulaら(2011) *ChemSusChem*, 4(4), pp. 432-449

20

【発明の概要】

【0019】

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させるシステムであって：第1作用電極と第1レドックス活性電極とを含む第1区画；および第2作用電極と第2レドックス活性電極とを含む第2区画を含み、第1区画および第2区画の各々が、水溶液を受け入れるために構成された入口を有し、第1作用電極が、電源に接続可能であり、かつ、電源によって印加された電圧に応答して水溶液中の水の還元をもたらしてそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させるように構成されており、第2作用電極が、電源に接続可能であり、かつ、電源によって印加された電圧に応答して水酸化物イオンの酸化をもたらしてそれによって酸素ガスおよび水を発生させるように構成されており、さらに第2レドックス活性電極および第1レドックス活性電極が、互いに対して電気接続可能であり、かつ各々が、水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で還元を受けてそれによって水酸化物イオンを生成することができ、第1区画と第2区画とが相互に分離されている、システムが提供される。

30

【0020】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1区画と第2区画とは相互に間隔を空けて分離されている。

40

【0021】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2レドックス活性電極および第1レドックス活性電極の酸化は、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。

【0022】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極は、可逆的にニッケルオキシ水酸化物への酸化を受けることのできるNi(OH)₂を含む。

【0023】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極は、標準酸化還元電位よりも少なくとも0.1V高い酸素発生反応動的電位によって特徴付けられる。

【0024】

50

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極は、第1電圧に応答して可逆的に酸化を受けることおよび、第1電圧に対して反対の極性を有する第2電圧に応答して還元を受けることができる。

【0025】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極および第2レドックス活性電極は、区画から取り外し可能でありかつ相互交換可能であるように構成されている。

【0026】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1区画は第1ガス出口を有する。

【0027】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2区画は第2ガス出口を有する。

10

【0028】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、システムは、第1区画から排出されたガスが第2区画から排出されたガスから隔離されるように、構成されている。

【0029】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、システムは、水素ガスを受け入れるために構成された貯留器をさらに含む。

【0030】

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させる方法であって、システムの第1作用電極と第2作用電極との間に第1電圧を印加することを含み、システムが：第1作用電極と第1レドックス活性電極とを含む第1区画であって水溶液を中に有する第1区画；および第2作用電極と第2レドックス活性電極とを含む第2区画であって水溶液を中に有する第2区画を含み、第2レドックス活性電極および第1レドックス活性電極が、互いにに対して電気接続可能であり、かつ各々が、水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で還元を受けてそれによって水酸化物イオンを生成することができ、第1区画と第2区画とが相互に分離されており、第1電圧が：第1作用電極において水溶液中の水を還元してそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと；第2作用電極において水酸化物イオンを酸化してそれによって酸素ガスおよび水を発生させることと；水酸化物イオンの存在下での第1レドックス活性電極の酸化と；水の存在下での第2レドックス活性電極の還元とを同時にもたらすのに十分である、方法が提供される。

20

【0031】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2レドックス活性電極および第1レドックス活性電極の酸化は、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。

【0032】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1電圧は少なくとも1.5Vである。

【0033】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、発生した水素ガスを捕集することをさらに含む。

40

【0034】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第1電圧に続いて第2電圧をシステムの第1作用電極と第2作用電極との間に印加することをさらに含み、第2電圧は、第1電圧に対して反対の極性を有し、かつ、水酸化物イオンの存在下での第2レドックス活性電極の酸化と水の存在下での第1レドックス活性電極の還元とを同時にもたらすのに十分である。

【0035】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2電圧は、第2作用電極において水溶液中で水を還元してそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと、第1作用電極において水酸化物イオンを酸化してそれによって酸素ガスおよび水を発生させ

50

ることとを同時にもたらすのに十分である。

【0036】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、発生した酸素ガスを捕集することをさらに含む。

【0037】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2電圧は少なくとも1.5Vである。

【0038】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第1電圧を印加することおよびそれに続いて第2電圧を印加することを、繰り返すことをさらに含む。

【0039】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第1電圧を印加することに続いて、第1レドックス活性電極を第2レドックス活性電極で置き換えること、および第2レドックス活性電極を第1レドックス活性電極で置き換えること、ならびに第1電圧を印加することをさらに含む。

【0040】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第2レドックス活性電極による第1レドックス活性電極の置き換えと、第1レドックス活性電極による第2レドックス活性電極の置き換えと、第1電圧の印加とを繰り返すことをさらに含む。

【0041】

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させるシステムであって：作用電極とレドックス活性電極とを含む区画を含み；区画が、水溶液を受け入れるために構成された入口と、区画からガスを制御可能に排出するために構成された少なくとも1つのガス出口とを有し、作用電極が、電源に接続可能であり、かつ、電源によって印加された電圧に応答して水溶液中の水の還元をもたらしてそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させるように構成されており、そしてレドックス活性電極が、水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で還元を受けることができ、酸化が、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる、システムが提供される。

【0042】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極は、可逆的にニッケルオキシ水酸化物への酸化を受けることのできるNi(OH)₂を含む。

【0043】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1レドックス活性電極は、第1電圧に応答して可逆的に酸化を受けることおよび、第1電圧に対して反対の極性を有する第2電圧に応答して還元を受けることができる。

【0044】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、レドックス活性電極は、標準酸化還元電位よりも少なくとも0.1V高い酸素発生反応動的電位によって特徴付けられる。

【0045】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、酸化は、1.23～1.5V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。

【0046】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、還元は、分子状酸素の生成によってもたらされる。

【0047】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、レドックス活性電極の温度上昇によって分子状酸素の生成速度が増大する。

【0048】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、システムは、レドックス活性電極の温度上昇を生じさせるために構成された熱源をさらに含む。

10

20

30

40

50

【0049】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、レドックス活性電極の温度上昇は、システム内の水溶液を加熱することによってもたらされる。

【0050】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、少なくとも1つのガス出口は、第1ガス出口および第2ガス出口を含み、第1ガス出口および第2ガス出口の各々は、区画からガスを制御可能に排出するために構成されており、第1ガス出口を通って排出されたガスは、第2ガス出口を通って排出されたガスから隔離される。

【0051】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、システムは、第1ガス出口からの水素ガスを受け入れるために構成された貯留器をさらに含む。 10

【0052】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、システムは、第2ガス出口からの酸素ガスを受け入れるために貯留器をさらに含む。

【0053】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1区画は、水素発生モードと酸素発生モードとが交互に起こるために構成され：水素発生モードは、区画からの水素ガスを排出するために構成されている第1ガス出口と、閉じている第2ガス出口とによって特徴付けられ、酸素発生モードは、区画からの酸素ガスを排出するために構成されている第2ガス出口と、閉じている第1ガス出口とによって特徴付けられる。 20

【0054】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、区画は仕切られていない。

【0055】

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させる方法であって、水溶液、作用電極およびレドックス活性電極を中心に有している区画を含むシステムの、作用電極とレドックス活性電極との間に、第1電圧を印加することを含み；レドックス活性電極が、水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で還元を受けることができ、酸化および還元の各々が、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられ、第1電圧が：作用電極において水溶液中の水を還元してそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと；水酸化物イオンの存在下でのレドックス活性電極の酸化とを同時にもたらすのに十分である、方法が提供される。 30

【0056】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1電圧は0.05～1.6Vの範囲内にある。

【0057】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、発生した水素ガスを捕集することをさらに含む。

【0058】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第1電圧を印加することに続いて、レドックス活性電極を刺激してレドックス活性電極の還元をもたらし、それによって酸素ガスを発生させることをさらに含む。 40

【0059】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、刺激することは、加熱することを含む。

【0060】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、刺激することは、水溶液を加熱することを含む。

【0061】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1電圧は1.23～1.5Vの範囲内にある。 50

【 0 0 6 2 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、刺激することは、システムに第2電圧を印加することを含み、第2電圧は、第1電圧に対して反対の極性を有する。

【 0 0 6 3 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第2電圧は、水酸化物イオンを酸化してそれによって酸素ガスおよび水を発生させることと、レドックス活性電極の還元とを同時にたらすのに十分である。

【 0 0 6 4 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、第1電圧と第2電圧との合計は少なくとも1.6Vである。

10

【 0 0 6 5 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、方法は、第1電圧を印加することおよびレドックス活性電極を刺激してそれによって酸素ガスを発生させることを、繰り返すことをさらに含む。

【 0 0 6 6 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、水溶液は電解質を含む。

【 0 0 6 7 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、電解質は金属水酸化物を含む。

【 0 0 6 8 】

本発明のいずれかの実施形態の一部によれば、水溶液中の水酸化物イオンの濃度は少なくとも0.01Mである。

20

【 0 0 6 9 】

他に定義しない限り、本明細書において用いられる全ての技術用語および／または科学用語は、本発明が該当する技術分野における当業者によって普通に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似するかまたは等価である方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験で使用することはできるが、以下では典型的な方法および／または材料を記載する。矛盾する場合には、定義を含めて本特許明細書が優先する。さらに、材料、方法および実施例は例示的なものに過ぎず、必ずしも限定を意図したものではない。

【 0 0 7 0 】

30

本発明の実施形態の方法および／またはシステムの具現化は、選択された作業を手作業、自動またはそれらの組み合わせによって実行または遂行することを含み得る。さらに、本発明の方法および／またはシステムの実施形態の実際上の計装および装備によれば、いくつかの選択された作業は、オペレーティングシステムを使用してハードウェア、ソフトウェアもしくはファームウェアまたはそれらの組み合わせによって実践され得るであろう。

【 0 0 7 1 】

例えば、本発明の実施形態による選択された作業を行うハードウェアは、チップまたは回路として実現され得る。ソフトウェアの場合、本発明の実施形態による選択された作業は、任意の適切なオペレーティングシステムを使用してコンピュータによって実行されている複数のソフトウェア命令として実現され得るであろう。本発明の典型的な実施形態において、本明細書に記載の方法および／またはシステムの典型的な実施形態による1つ以上の作業は、データプロセッサ、例えば、複数の命令を実行するコンピューティングプラットフォームによって行われる。場合により、データプロセッサは、命令および／もしくはデータを記憶するための揮発性メモリならびに／または、命令および／もしくはデータを記憶するための、磁気ハードディスクおよび／もしくはリムーバブルメディアなどの非揮発性記憶装置を含む。場合により、ネットワーク接続もまた提供される。場合により、ディスプレイおよび／またはユーザー入力装置、例えば、キーボードまたはマウスもまた提供される。

40

【 0 0 7 2 】

50

添付の図面を参照して本発明のいくつかの実施形態を単なる例として本明細書に記載する。なお図面を詳しく具体的に参照することに関して、示される詳細は例としてのものであり、本発明の実施形態についての例示的記述を目的としたものであることを強調しておく。この点で、図面を用いて理解される記載は、本発明の実施形態がどのようにして実施され得るかを当業者にとって明らかなものにする。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】図1は、本発明のいくつかの実施形態による水素を製造するシステムであって別個の区画内で水素と酸素とが発生するシステムを示す図を表す。

【図2】図2は、本発明のいくつかの実施形態による水素を製造するシステムであって同じ区画内で水素と酸素とが順次発生し得るシステムを示す図を表す。

【図3】図3は、水酸化ニッケルと低密度ポリプロピレン（LDPP）と黒鉛との粉末混合物を熱プレスして発泡ニッケルシートにすることによって作製された水酸化ニッケル電極の画像である。

【図4】図4は、図3に描写される電極のXRD解析を表し、水酸化ニッケルが $-Ni(OH)_2$ 相であることを示す。

【図5A】図5Aは、本発明のいくつかの実施形態による典型的な3電極配置のセルであって図3に描写される $Ni(OH)_2$ 電極を充電するために使用されるセルの模式図を表す。

【図5B】図5Bは、本発明のいくつかの実施形態による典型的な3電極配置のセルであって $NiOOH$ 電極を放電するために使用されるセルの模式図を表す。

【図6】図6は、図5A～Bに描写されるセル配置における $Ni(OH)_2/NiOOH$ 電極の活性化段階サイクルを示す電位／時間プロットを表す。

【図7】図7は、図4に描写される逐次的活性化サイクルに関して図5A～Bに描写されるセル配置の放電容量を示すプロットである。

【図8】図8は、本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムの模式図を表し、HER電極での H_2 発生、OER電極での O_2 発生、セルを繋いでいる $Ni(OH)_2/NiOOH$ 補助電極、電解質としての OH^- 、および各電極におけるレドックス反応を示す。

【図9A】図9Aは、HER電極およびOER電極としてのPt電極と、セルを繋いでいる $Ni(OH)_2/NiOOH$ 補助電極（電極AおよびB）とを有する、本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムの模式図を表し、反時計回りの方向に電流を印加する電気分解の第1ステップを表している。

【図9B】図9Bは、HER電極およびOER電極としてのPt電極と、セルを繋いでいる $Ni(OH)_2/NiOOH$ 補助電極（電極AおよびB）とを有する、本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムの模式図を表し、電流方向を第1ステップに関して逆転させた、いくつかの実施形態による電気分解の第2ステップを表している。

【図9C】図9Cは、HER電極およびOER電極としてのPt電極と、セルを繋いでいる $Ni(OH)_2/NiOOH$ 補助電極（電極AおよびB）とを有する、本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムの模式図を表し、電流方向を図9Aと同じにして電極AおよびBの位置を置き換えた、代替的実施形態による電気分解の第2ステップを表す。

【図10】図10は、図9Aおよび9Bに描写される2セル配置における $Ni(OH)_2/NiOOH$ 電極の活性化段階サイクルを示す電位／時間プロットを表す。

【図11】図11は、図10に描写される各逐次的ステップの電気分解時間を示すプロットである。

【図12】図12は、図9Aおよび9Cに描写される2セル配置による水電解を示すプロットである。

【図13】図13は、図9Aおよび9Cに描写される（ステップ間で電極位置を交換した）2セル配置、ならびに図9Aおよび9Bに描写される（ステップ間で電流方向を逆転さ

10

20

30

40

50

せた) 2セル配置の電気分解ステップの規格化ステップ時間を示すプロットである。

【図14】図14は、図10に描写される最初の2ステップにおける過電位対時間を示すプロットである。過電位は、2つのNi(OH)₂/NiOOH電極の間での電位差として測定したものである。

【図15】図15は、本発明のいくつかの実施形態による単一セル配置および2セル配置について、作用電極(WE)としてのヘマタイト光アノードとPt対極(CE)とを有する光電気化学システムにおける電流対電位を示すプロットである。

【図16】図16は、WEとしてのヘマタイト光アノードとPtのCEとを有する本発明のいくつかの実施形態による光電気化学的2セル配置でのクロノポテンシオメトリー測定における電流対時間を示すプロットである。測定は、暗所および明所への曝露が交互に起る中で1.6Vで行った。

【図17A】図17Aは、水電解を2つの別個のセル内で行う本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムの写真を表す。セル(1)は、WEとしてのヘマタイト光アノード(3)と、CEとしてのPt電極(6)および補助Ni(OH)₂/NiOOH電極(7)を収容しているセル(2)に線(5)を通じて繋がっている補助Ni(OH)₂/NiOOH電極(4)とを収容している。

【図17B】図17Bは、水電解を2つの別個のセル内で行う本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムにおける、PtのCEとNi(OH)₂/NiOOH補助電極とを収容しているセル(2)の近接写真である。

【図17C】図17Cは、水電解を2つの別個のセル内で行う本発明のいくつかの実施形態による2セル型システムにおける、光電気化学実験のために光を透過させることのできる透明窓に面しているヘマタイト光アノード(WE)と、Ni(OH)₂/NiOOH補助電極とを収容しているセル(1)の近接写真である。

【図18】図18は、図17Aおよび17Bに描写されるセル(2)内のPt電極上の水素気泡の形成を示す写真である。

【図19】図19は、図17Aおよび17Cに描写されるセル(1)内のヘマタイト電極上の酸素気泡の形成を示す写真である。

【図20A】図20Aは、水素発生モードの間にHER電極においてH₂が発生し第2電極においてNi(OH)₂がNiOOHへと酸化される、本発明のいくつかの実施形態によるOH⁻を電解質とする2モード式1セル型システムの模式図を表す。

【図20B】図20Bは、酸素発生モードの間に第2電極においてNiOOHが水と反応してO₂を発生させかつNi(OH)₂を再生する、本発明のいくつかの実施形態によるOH⁻を電解質とする2モード式1セル型システムの模式図を表す。

【図21】図21は、本発明のいくつかの実施形態によるニッケル酸化物/水酸化物電極のクロノアンペロメトリー測定を表すグラフであり、1.45V_{RHE}の印加バイアス下で1MのNaOH中に浸漬することを、連続的な45分間(赤)行ったかまたは、5分間の中間に分断された3つの15分間、高温(60°)の1MのNaOH中へのニッケル酸化物/水酸化物電極の浸漬の有り(青)もしくは無し(緑)で行った際の、電流を時間の関数として示すものである。

【図22A】図22Aは、本発明のいくつかの実施形態による単一セル型システムの模式図を表す。

【図22B】図22Bは、本発明のいくつかの実施形態による単一セル型システムにおいて使用される、ニッケル酸化物/水酸化物電極と水素製造用電極(「水素電極」)とを含む電極対を表す。

【発明を実施するための形態】

【0074】

本発明は、そのいくつかの実施形態において、水素製造に関し、より詳しくは、他を排除するものではないが、水電解によって水素製造を行うための新規なシステムおよび方法に関する。

【0075】

10

20

30

40

50

本発明の少なくとも1つの実施形態を詳しく説明する前に、本発明がその適用において、以下の記載で示されかつ／または図面および／もしくは実施例で例示される構成要素および／または方法の構成および配置の詳細に必ずしも限定されるとは限らないということを理解されたい。本発明は、その他の実施形態が可能であるかまたは、様々な方法で実施もしくは実行することができる。

【0076】

本発明者らは、可逆的な酸化および還元を受ける電極を使用することによって水素発生反応（HER）と酸素発生反応（OER）とを時間および／または空間において分離することにより、水電解（例えばアルカリ水電解）による水素ガス製造の効率および費用対効果が向上し得ると予測した。HERとOERとの分離は、得られたガスの汚染を軽減し、得られた水素ガスと酸素ガスとの危険な接触を無くしさえし、ガスを分離するために高価かつ／または易分解性である膜を使用することを防ぐ。

10

【0077】

本発明を具体化するうちに本発明者らは、可逆的な酸化および還元を受ける補助電極を介して（間接的に）電気接続された別個の区画の中でHERおよびOERが作用電極においてもたらされるシステム、ならびにHERとOERとが異なる時間にもたらされる单一区画システムを考案した。

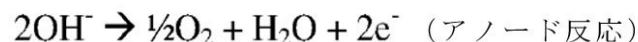
【0078】

水電解：

水を還元してそれにより水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させること（本明細書および当該技術分野では「水素発生反応」または「HER」と呼ばれる）、ならびに水酸化物イオンを酸化してそれにより酸素ガスおよび水を発生させること（本明細書および当該技術分野では「酸素発生反応」または「OER」と呼ばれる）による、水の電気分解。これらの反応はそれぞれ下記式で表され得る。

20

【化2】



【0079】

30

本明細書におけるいづれかの（本明細書に記載の実施形態のいづれかの態様による）実施形態では、水の電気分解は、作用電極において水を還元してそれにより水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させること、ならびに作用電極において水酸化物イオンを酸化してそれにより酸素ガスおよび水を発生させることによってもたらされ得る。本明細書で詳しく記述するように、HERがOERとは異なる作用電極においてもたらされてもよく、かつ／または、同じ作用電極においてHERおよびOERが異なる時間にもたらされてもよい。

【0080】

本明細書に記載のいづれかの実施形態において、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいづれかに従って）水素発生反応をもたらす作用電極は、例えばアルカリ条件下で（例えばアルカリ水溶液に関して本明細書において記載されるいづれかの実施形態に従って）水素発生反応が起こるカソードに適する任意の材料からなり得る。

40

【0081】

本明細書に記載のいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、作用電極は、（例えばアルカリ条件下で）水素発生反応が起こるカソードと酸素発生反応が起こるアノードとの両方に適する任意の材料からなる。そのような作用電極は、例えば、作用電極において水素発生反応と酸素発生反応とが異なる時間に起こる実施形態で使用され得る。

【0082】

本明細書に記載のいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、水素発生反応をもたらす作用電極は、炭素、1つ以上の光活性材料（例えば光カソード材料）、および／

50

または1つ以上の金属を含む。適する金属としては、例えば、白金、ニッケルおよびステンレス鋼が挙げられる。場合によっては2つ以上の金属をそれらの任意の組み合わせとして、例えば合金として、かつ／または金属を別の金属でメッキしたもの（例えば、ニッケルメッキステンレス鋼、白金メッキステンレス鋼）として、含んでもよい。

【0083】

本明細書において、用語「光活性材料」は、本明細書において用語の定義がなされないとおりの光カソード材料および光アノード材料を包含する。

【0084】

本明細書において、用語「光カソード材料」は、光（例えば可視光）の吸収に際して電子を放出する材料を指す。

10

【0085】

適する光カソード材料の例としては、限定はしないが、（例えばp型形態の）シリコンおよびCu₂O、Ag-O-Cs、Sb-Cs、バイアルカリ（例えば、Sb-Rb-Cs、Sb-K-Csおよび／またはNa-K-Sb）、マルチアルカリ（例えばNa-K-Sb-Cs）、砒化ガリウム（II）ならびに砒化インジウムガリウムなどの半導体が挙げられる。

【0086】

本明細書において、用語「光アノード材料」は、光（例えば可視光）の吸収に際して電子を受け取る材料を指す。

【0087】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、水素発生反応をもたらす作用電極は、水を還元してそれにより分子状水素を発生させるなどのカソード反応の触媒として作用する少なくとも1つの追加の物質を含む。そのような物質の例としては、例えば、ホウ化ニッケルおよび白金が挙げられる。そのような触媒は、場合により、カソード反応に関連する過電圧を低下させ得、それにより、水素ガスを生成するために必要な第1電圧の最小値を低くする。

20

【0088】

本明細書に記載のいずれかの実施形態において、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って）酸素発生反応をもたらす作用電極は、例えばアルカリ条件下で（例えば、アルカリ水溶液に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って）酸素発生反応が起こるアノードに適する任意の材料からなり得る。

30

【0089】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、酸素発生反応をもたらす作用電極は、炭素、1つ以上の光活性材料（例えば光アノード材料）、および／または1つ以上の金属を含む。適する金属としては、例えば、白金、ニッケルおよびステンレス鋼が挙げられる。場合によっては2つ以上の金属を、それらの任意の組み合わせとして、例えば合金として、かつ／または金属を別の金属でメッキしたもの（例えば、ニッケルメッキステンレス鋼、白金メッキステンレス鋼）として、含んでもよい。

【0090】

適する光アノード材料の例としては、限定はしないが、n型形態の半導体（例えば、シリコンおよびCu₂O）、TiO₂、Fe₂O₃（例えば、ヘマタイト（-Fe₂O₃））、WO₃およびBiVO₄が挙げられる。ヘマタイトは典型的な光アノード材料である。

40

【0091】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、酸素発生反応をもたらす作用電極は、水酸化物イオンを酸化してそれにより分子状酸素を発生させるなどのアノード反応の触媒として作用する少なくとも1つの追加の物質を含む。そのような物質の例としては、例えば、RuO₂、IrO₂、Fe₂O₄、Co₃O₄、0 < x < 2でのCoO_x、Ni(OH)₂、ニッケルオキシ水酸化物、0 < x < 1でのNi_{1-x}Fe_x(OH)₂、0 < x < 1でのNi_{1-x}Fe_xOOH、リン酸コバルトおよびホウ酸ニ

50

ツケルが挙げられる。そのような触媒は、場合により、アノード反応に関連する過電圧を低下させ得、それにより、分子状酸素（例えば酸素ガス）を生成するために必要な第1電圧の最小値を低くする。

【0092】

本明細書に記載の各電極（例えば、本明細書に記載の作用電極）は、場合により、基材、例えば導電性基材を被覆した1つ以上の電極活物質（例えば、上記の活物質）を含み得るかまたは、（1つ以上の）活物質自体を含み得る。

【0093】

本明細書に記載の各電極（本明細書に記載のいずれかの実施形態による作用電極および/またはレドックス活性電極を包含する）は、独立して、集電体に接続された單一ユニットまたはいくつかのユニットを場合により含み得る。

10

【0094】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載のいずれかの態様による水溶液（例えば、本明細書に記載のいずれかのシステムにおけるいずれかの電気化学セル内の水溶液）は、電解質を含む。

【0095】

水溶液は、電気分解、例えば水の電気分解での使用に適する任意の水溶液であり得る。

【0096】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、電解質は、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、SrまたはBaである金属を例えば金属塩として含む。いくつかの実施形態において、金属はアルカリ金属である。

20

【0097】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、電解質は、金属水酸化物を含む。いくつかの実施形態において、金属水酸化物は、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、SrまたはBaの水酸化物を含む。いくつかの実施形態において、金属水酸化物は、アルカリ金属の水酸化物を含む。いくつかの実施形態において、金属水酸化物はNaOHまたはKOHである。

【0098】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液は、アルカリ性であり、pHが7超、場合によっては少なくとも8、場合によっては少なくとも9、場合によっては少なくとも10、場合によっては少なくとも11、場合によっては少なくとも12、場合によっては少なくとも13、および場合によっては少なくとも14であることによって特徴付けられる。

30

【0099】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液中の水酸化物イオンの濃度は少なくとも0.01Mである。いくつかの実施形態において、水酸化物イオンの濃度は少なくとも0.03Mである。いくつかの実施形態において、水酸化物イオンの濃度は少なくとも0.1Mである。いくつかの実施形態において、水酸化物イオンの濃度は少なくとも0.3Mである。いくつかの実施形態において、水酸化物イオンの濃度は少なくとも1Mである。典型的な実施形態において、水酸化物イオンの濃度は約1Mである。

40

【0100】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液中のアルカリ金属水酸化物（例えばNaOHおよび/またはKOH）の濃度は少なくとも0.01Mである。いくつかの実施形態において、アルカリ金属水酸化物（例えばNaOHおよび/またはKOH）の濃度は少なくとも0.03Mである。いくつかの実施形態において、アルカリ金属水酸化物（例えばNaOHおよび/またはKOH）の濃度は少なくとも0.1Mである。いくつかの実施形態において、アルカリ金属水酸化物（例えばNaOHおよび/またはKOH）の濃度は少なくとも0.3Mである。いくつかの実施形態において、アルカリ金属水酸化物（例えばNaOHおよび/またはKOH）の濃度は約1Mである。

50

および／またはKOH)の濃度は少なくとも1Mである。典型的な実施形態において、アルカリ金属水酸化物の濃度は約1Mである。

【0101】

水酸化物イオンおよび／または金属水酸化物の濃度の上限は、例えば、作動条件下(例えば温度約25)での溶液中の水酸化物塩の溶解度限界によって決まり得る。

【0102】

本明細書において、「水酸化物イオンの濃度」は、溶液全体の平均濃度を指す。当業者であれば、アノード付近の水酸化物イオンの濃度がカソード付近の水酸化物イオンの濃度とは実質的に異なり得ることを理解するであろう。

【0103】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液中のNaOHの濃度は、0.5～52.6重量パーセントの範囲内である。

【0104】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液中のKOHの濃度は、0.5～54.8重量パーセントの範囲内である。

【0105】

本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液中の電解質(例えば水酸化物イオン)の濃度は、場合により、(例えば水素ガスの製造の間)一定に留まってもよく、または(例えば水素ガスの製造の間)変化してもよい。

【0106】

別個の区画内での水素および酸素の発生：

図面を参照して、図1は、本発明のいくつかの実施形態の一態様による水素を製造するシステム10を全体として示す。

【0107】

図1に示す代表例において、システム10は、第1容器20および第2容器60からなる。容器20および60は、好ましくは、(例えば、流体が一方から他方へと通過できないように)相互に分離されており、場合により、互いに隣り合っていてもよく、または、例えば少なくとも1メートル、少なくとも10メートル、少なくとも100メートル、さらには少なくとも1kmの距離を空けて離れていてもよい。

【0108】

容器20は、第1作用電極18および第1レドックス活性電極16を含み、システムが作動している時には、水溶液40、好ましくは電解質水溶液が容器20を少なくとも部分的に満たしている。システムの作動中、作用電極18またはその一部(例えば下部)、およびレドックス活性電極16またはその一部(例えば下部)は、水溶液40との接触が保たれる。本明細書では、容器20ならびに電極16および18を共に(水溶液40の有無に拘らず)まとめて「第1電気化学セル」と呼ぶ。

【0109】

同様に、容器60は、第2作用電極58および第2レドックス活性電極56を含み、システムが作動している時には、水溶液80、好ましくは電解質水溶液が容器60を少なくとも部分的に満たす。システムの作動中、作用電極58またはその一部(例えば下部)、およびレドックス活性電極56またはその一部(例えば下部)は、水溶液80との接触が保たれる。本明細書では、容器60ならびに電極56および58を共に(水溶液80の有無に拘らず)まとめて「第2電気化学セル」と呼ぶ。

【0110】

本明細書において、用語「電気化学セル」は、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる((電解質)水溶液の有無に拘らず)少なくとも2つの電極を含む区画を指して、簡潔さおよび読み易さのために用いられるものであり、本明細書に明確に記載されている限定を超えるいかなる限定の含蓄も意図していない。本明細書ではこの用語を、本明細書

10

20

30

40

50

に記載の少なくとも 2 つの電極（例えば、作用電極および少なくとも 1 つの追加の電極）を含む区画と互換的に見なす。

【 0 1 1 1 】

同様に、本明細書では、容器（例えば、第 1 容器または第 2 容器）および容器内の電極（例えば、作用電極および少なくとも 1 つの追加の電極）を含む電気化学セル（例えば、第 1 電気化学セルまたは第 2 電気化学セル）は、電極（例えば、作用電極および少なくとも 1 つの追加の電極）を含む区画と互換性があると解釈されるべきである。

【 0 1 1 2 】

本明細書全体において、用語「レドックス活性」は、好ましくは（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）可逆的な様式で、酸化および／または還元を受けることのできる物質または材料を指し、その酸化状態、その還元状態、および任意の中間の（例えば部分的に酸化された）状態にある物質または材料を包含する。

10

【 0 1 1 3 】

本明細書において、語句「レドックス活性電極」と「補助電極」とは、特に（レドックス活性電極が互いに電気接続可能であるか、かつ／または電気接続された）一対のセルに関連して本明細書において記載される実施形態に関して、互換的に用いられる。

【 0 1 1 4 】

いくつかの実施形態において、容器 20 および／または 60 は仕切られていない、つまり、（1 つ以上の）容器は、電極 18 と電極 16 との間（または電極 58 と電極 56 との間）に、一方の電極から他方へのガスの流れを防止するものである仕切り（例えばイオン交換膜）を有していない。しかしながら、容器 20 および／または 60 が（場合によりイオン交換膜で）仕切られている実施形態もまた本明細書において想到される。

20

【 0 1 1 5 】

いくつかのそのような実施形態では、システム 10 は、いかなるイオン交換膜も有していない。膜の欠如は、場合によってはコストを低減し�かつ／またはシステムの耐久性を向上させ得、かつ／またはより高いガス圧でのシステムの作動を可能にし得る。

【 0 1 1 6 】

第 1 レドックス活性電極 16 および第 2 レドックス活性電極 56 は、互いに電気接続可能であり、場合により選択されるいくつかの実施形態では、電気接続部 50（それは場合により金属線である）によって互いに接続されている。

30

【 0 1 1 7 】

レドックス活性電極に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態、および場合によっては（別個の区画内での水素および酸素の発生に関して）この節において記載されるいずれかの実施形態によれば、第 1 レドックス活性電極 16 および第 2 レドックス活性電極 56 の各々は、水酸化物イオンの存在下で可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で還元を受けることができる（還元は場合によって水酸化物イオンを生成する）。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極 16 および／またはレドックス活性電極 56 は、 Ni(OH)_2 および／またはニッケルオキシ水酸化物を含み、その少なくとも一部は、通常は電極 16 および／または 56 の表面、好ましくはそれぞれ溶液 40 または 80 に触れている部分に、見受けられる。

40

【 0 1 1 8 】

本明細書全体において、酸化および／または還元を「可逆的に受ける」とは、（例えば電極内の）初期物質の表示の酸化およびそれに続く還元の（例えば電極内の）生成物が、本質的に初期物質と同じである、ということを意味する。酸化反応と還元反応とは、場合によって互いに鏡像関係にあってもよい。あるいは、例えば、酸化および還元の可逆的サイクルを完結させるために酸化および還元の際に追加の反応（例えば、自発的および／または非レドックス反応）が起こらなければならない場合では、酸化反応と還元反応とは互いに鏡像関係にない。

【 0 1 1 9 】

いくつかの実施形態において、第 1 レドックス活性電極 16 および第 2 レドックス活性

50

電極 5 6 は、レドックス活性電極 1 6 が容器 6 0 内のレドックス活性電極 5 6 に取って代わることができかつ／またはレドックス活性電極 5 6 が容器 2 0 内のレドックス活性電極 1 6 に取って代わることができるように、(図 1 に描写されている) それらの各々の容器から取り外し可能でありかつ相互交換可能であるように構成されている。いくつかのそのような実施形態では、所与の電圧でシステム 1 0 を作動させ続けるのに必要なレドックス活性物質が電極 1 6 および 1 8 のうちの片方または両方から枯渇し始めたときにレドックス活性電極 1 6 をレドックス活性電極 5 6 で置き換える(その逆も同様)ことによって、水素ガスがレドックス活性電極 1 6 において連続的またはほぼ連続的にシステム 1 0 によって製造され得る。

【 0 1 2 0 】

10

溶液 4 0 および 8 0 は、同一であっても異なっていてもよい。本発明のいくつかの実施形態による溶液 4 0 および／または 8 0 は、本明細書において記述される金属水酸化物電解質、例えば、水溶液中に溶解または懸濁した金属アルカリ水酸化物などを含む。

【 0 1 2 1 】

いくつかの実施形態において、電極 1 8 および 5 8 は、直流電源などの電源に接続可能である。電源は、場合により、電池、蓄電器、(例えば発電所の)発電装置、太陽光発電(PV)電源またはそれらの任意の組み合わせであり得る。

【 0 1 2 2 】

本明細書において用いられる語句「電源に接続可能」は、電源への接続を可能とするように構成されていること、電源に接続されていること、および電源を含むことを包含する。例えば、電極 1 8 および／または 5 8 は場合により、電源としての働きをする(本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる)光カソードおよび／または光アノードであって電極 1 8 および 5 8 が互いに対し接続可能である光カソードおよび／または光アノードを含んでもよい。

20

【 0 1 2 3 】

本発明の典型的な種々の実施形態において、システム 1 0 は、電極 1 8 と電極 5 8 との間に電位差を発生させるために、電極 1 8 および／または 5 8 を電源に接続するための電気導線 2 4 および／または 6 4 をさらに含む。そのような接続をすると、電位差の極性に応じて電子が電極 5 8 から電極 1 8 へ(および、電極 1 6 から電極 5 6 へ)、またはその逆へと流れ始める。このように閉じられた電気回路内を流れる電流は、電源(図示せず)に直列で接続可能な(場合によっては接続された)電流測定装置を使用して測定および場合によっては監視することができる。その他のパラメータ、例えば電圧もまた、当該技術分野において既知であるとおり必要に応じて測定することができる。

30

【 0 1 2 4 】

いくつかの実施形態において、システムは、例えば本明細書に例示するように、任意の 1 つ以上の容器内に参照電極(図示せず)をさらに含む。参照電極は、場合により、例えば電圧を監視するために構成されている。

【 0 1 2 5 】

本発明の典型的な種々の実施形態において、電子が電極 5 8 から電極 1 8 へと流れる時、溶液 4 0 中の負に帯電した水酸化物イオンは、電極 1 8 から遠ざかって電極 1 6 へ向かって流れ、レドックス活性電極 1 6 を酸化するように反応し、溶液 8 0 中の負に帯電した水酸化物イオンは、電極 5 6 から遠ざかって電極 5 8 へ向かって流れ、酸素ガスを発生せるように作用電極 5 8 において酸化される。さらに、作用電極 1 8 の近傍およびレドックス活性電極 5 6 の近傍は結果としてより酸性になり、それにより、水素ガスを発生せるように作用電極 1 8 での水中の水素イオンの還元を容易にし、かつ(例えば水酸化物イオンを発生させるように)レドックス活性電極 5 6 の還元を容易にする。

40

【 0 1 2 6 】

あるいは、またはさらに、電子が電極 1 8 から電極 5 8 へと流れる時、溶液 4 0 中の負に帯電した水酸化物イオンは、電極 1 6 から遠ざかって電極 1 8 へ向かって流れ、酸素を発生せるように電極 1 8 において酸化され、溶液 8 0 中の負に帯電した水酸化物イオン

50

は、電極 5 8 から遠ざかって電極 5 6 へ向かって流れ、レドックス活性電極 5 6 を酸化するように反応する。さらに、作用電極 5 8 の近傍およびレドックス活性電極 1 6 の近傍は結果としてより酸性になり、それにより、水素ガスを発生させるように作用電極 5 8 での水中の水素イオンの還元を容易にし、かつ（例えば水酸化物イオンを発生させるように）レドックス活性電極 1 6 の還元を容易にする。

【 0 1 2 7 】

本発明のいくつかの実施形態において、システム 1 0 はさらに、水素ガスおよび／もしくは酸素ガスを容器 2 0 の外へ排出するのを可能にするための少なくとも 1 つのガス出口 3 0 ならびに／または、水素ガスおよび／もしくは酸素ガスを容器 6 0 の外へ排出するのを可能にするための少なくとも 1 つのガス出口 7 0 を含む。いくつかの実施形態（例えば、水素ガスが容器 2 0 内でのみ発生し酸素ガスが容器 6 0 内でのみ発生する実施形態）では、ガス出口 3 0 を通って排出されたガスが、出口 7 0 を通って排出されたガスから隔離されるように、出口が構成される。

【 0 1 2 8 】

ガス出口 3 0 および／または 7 0 を通じたガスの排出は、例えば任意選択の弁 3 2 または 7 2 によってそれぞれ場合により制御され、当該弁 3 2 または 7 2 は、閉じているときにそれぞれガス出口 3 0 または 7 0 を通じたガスの放出を防止し、先に排出されたガスを容器 2 0 および／または 6 0 から隔離するものである。排出された水素ガスおよび／または酸素ガスは、場合により、ガスを捕集するために構成された貯留器（図示せず）内に捕集することができる。好ましくは、排出された水素ガスは、水素ガス、場合によっては出口 3 0 からの水素ガスを捕集するために構成された貯留器（図示せず）内に捕集される。このように、本発明のいくつかの実施形態において、ガス（例えば水素ガス）は、例えばガス搬送管（図示せず）によって貯留器またはその他の任意の外部位置へと搬送される。

【 0 1 2 9 】

いくつかの実施形態において、排出されたガスは、酸素ガス、場合によっては出口 7 0 からの酸素ガスを捕集するために構成された、貯留器（図示せず）内に捕集される。あるいは、またはさらに、排出された酸素ガスを周囲環境へ放出してもよい。

【 0 1 3 0 】

本発明のいくつかの実施形態では、容器 2 0 が少なくとも 1 つの入口 3 4 をさらに含み、かつ／または容器 6 0 が少なくとも 1 つの入口 7 4 をさらに含み、当該入口は、水溶液を各容器内に受け入れる（場合によっては除去もする）ために構成されたものである。入口 3 4 および 7 4 は、例えば（例えば管と連通するために構成された）比較的狭い入口、および各容器の窓または着脱可能な蓋を含めて、任意の適切な大きさおよび配置を有し得る。入口 3 4 および／または 7 4 を通じた溶液の受け入れは、例えば任意選択の弁 3 6 または 7 6 によってそれぞれ場合により制御され、当該弁 3 6 または 7 6 は、閉じているときにそれぞれガス出口 3 4 または 7 4 を通じたガスまたは液体の放出を防止するものである。入口 3 4 および出口 3 2 は、場合により、（本明細書に記載の）ガス出口と（本明細書に記載の）入口との両方としての働きをするために構成された単一構造体（図示せず）として構成されていてもよい。さらに、またあるいは、入口 7 4 および出口 7 2 は、場合により、単一構造体（図示せず）として構成されていてもよい。

【 0 1 3 1 】

場合により、電極 1 6 、 1 8 、 5 6 および／または 5 8 における電気化学反応は、例えば、（例えば、電極 1 6 および／または 1 8 での反応を監視するための）第 1 電気化学セルおよび／または（例えば、電極 5 6 および／または 5 8 での反応を監視するための）第 2 電気化学セルに連通し、場合によってそれぞれ容器 2 0 および／または 6 0 の中に位置している、1 つ以上の電気化学ユニット（図示せず）によって監視することが好ましい。電気化学ユニットは、システム 1 0 の作動および／または状態に関係する任意のパラメータを測定するように構成され得る。これらとしては、限定はしないが、電極 1 6 、 1 8 、 5 6 および／または 5 8 における電位、溶液 4 0 および／または 8 0 の pH 、（例えば、容器 2 0 および／または 6 0 の中の）ガスの圧力および／または組成などが挙げられる。

10

20

30

40

50

電気化学ユニットによって生成された電気信号は、例えば通信線（図示せず）を介して遠隔位置（図示せず）へと送信することができる。

【0132】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載の水素ガスを製造するシステムはさらに、容器20および／または60のために溶液のための1つ以上の容器を含み、当該1つ以上の容器は、作動可能に容器20および／または60に連結可能な（場合によっては連結された）ものであり、かつ、溶液を（場合により入口34および／または74を通じて）中の電極へと供給するように構成されたものである。

【0133】

電極16、18、56および／または58ならびに溶液40および80の、性質および特性、ならびにシステム内に含むことのできるその他の構成要素の性質および特性については、本明細書中でさらに詳しく述べる。 10

【0134】

電極16および18、電極56および58、容器壁ならびにその他の構成要素の間での距離、ならびに種々の構成要素の形状は、操作することができ、概して当業者によって認識されるとおりである。例えば、各容器内のレドックス活性電極は、抵抗損および／または濃度分極損失を最小限に抑えるために、各々の容器内で作用電極のすぐ近くに配置することが好ましい。さらに、レドックス活性電極の活性面積は、印加電圧を増大させることによって補償しなければならないであろう動的過電位を最小限に抑えるために、作用電極間の外部電流に適合するほど十分に広いことが好ましい。 20

【0135】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極（第1および／または第2レドックス活性電極）の酸化および／または還元は、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05～1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1～1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15～1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2～1.4V_{RHE}の範囲内である。 30

【0136】

本明細書全体を通して、語句「標準酸化還元電位」は、当該技術分野において用いられる標準条件下、例えば、温度25、反応の一部である各ガスについての分圧1気圧、および反応の一部である各溶質（以下に記述するように、標準電極がRHEである場合は水素および水酸化物イオンは除く）の濃度1Mの下での、表示の標準電極（例えば、可逆水素電極）に対する酸化還元電位を指す。 40

【0137】

本明細書において、用語「RHE」は、当該技術分野において使用される可逆水素電極を指し、「V_{RHE}」は、標準電極としてのRHEに対して決定された電位を指す。RHEに対する電位に関して、標準条件は、使用される溶液、例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液の任意のpHを包含する。

【0138】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極（第1および／または第2レドックス活性電極）の酸化および還元は、0～1.5V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05～1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1～1.4V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15～1.35V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2～1.3V_{RHE}の範囲内である。

【0139】

50

20

30

40

50

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、0～0.8 V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05～0.8 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1～0.8 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15～0.8 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2～0.8 V_{RHE}の範囲内である。

【0140】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、0.8～1.6 V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.8～1.55 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8～1.5 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8～1.45 V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8～1.4 V_{RHE}の範囲内である。

10

【0141】

いかなる特定の理論にもとらわれず、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極における少なくとも0 V_{RHE}の標準酸化還元電位は、レドックス活性電極を、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）水素発生反応（そのための標準酸化還元電位は定義によって0 V_{RHE}である）の間に（例えば第1電気化学セル内の）アノードとしての働きをするのに適したものにする、と考えられる。

20

【0142】

さらに、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極における1.6 V_{RHE}以下の標準酸化還元電位は、レドックス活性電極を、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）酸素発生反応の間に（例えば第2電気化学セル内の）カソードとしての働きをするのに適したものにする、と考えられる。酸素発生反応の標準酸化還元電位は通常は1.23 V_{RHE}であるが、約1.6 V未満の電位では通常、反応が著しく阻害される。

【0143】

したがって、さらに、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極における0～1.6 V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位は、レドックス活性電極を、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）水素発生反応の間のアノードおよび酸素発生反応の間のカソードとしての働きをするのに適したものにする、と考えられる。

30

【0144】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極が可逆的に酸化および還元を受ける容量（例えば充電容量）は、可逆的に酸化を受ける際に水溶液1リットルあたり少なくとも0.01モルの電子、場合によっては水溶液1リットルあたり少なくとも0.03モルの電子、場合によっては水溶液1リットルあたり少なくとも0.1モルの電子、場合によっては水溶液1リットルあたり少なくとも0.3モルの電子、および場合によっては水溶液1リットルあたり少なくとも1モルの電子を供与する能力によって特徴付けられる。

40

【0145】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極が可逆的に酸化および還元を受ける容量（例えば充電容量）は、可逆的に酸化を受ける際に、電極10,000グラムあたり少なくとも1モルの電子、場合によっては電極3,000グラムあたり少なくとも1モルの電子、場合によっては電極1,000グラムあたり少なくとも1モルの電子、および場合によっては電極300グラムあたり少なくとも1モルの電子を供与する能力によって特徴付けられる。

50

【0146】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極が可逆的に酸化および還元を受ける容量（例えば充電容量）は、可逆的に酸化を受ける際に、電極 $1,000 \text{ cm}^2$ あたり少なくとも1モルの電子、場合によっては電極 300 cm^2 あたり少なくとも1モルの電子、場合によっては電極 100 cm^2 あたり少なくとも1モルの電子、場合によっては電極 30 cm^2 あたり少なくとも1モルの電子、および場合によっては電極 10 cm^2 あたり少なくとも1モルの電子を供与する能力によって特徴付けられる。

【0147】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、可逆的に酸化および還元を受ける物質を含む。いくつかの実施形態において、そのような物質は、遷移金属（場合により、Ni、Cu、Znおよび/またはCd）および/またはpブロック元素からの金属（場合により、Pbおよび/またはSn）を含む。

10

【0148】

第1レドックス活性電極において可逆的に酸化および還元を受ける物質、ならびに第2レドックス活性電極において可逆的に酸化および還元を受ける物質は、場合により、同じであってもよく（例えば、同じ金属および/または金属の組み合わせを含む）、または異なっていてもよい（例えば、異なる金属および/または金属の組み合わせを含む）。

【0149】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、金属（場合により、Ni、Ptおよび/またはステンレス鋼）などの導電体を含む母材を含む。母材は、好ましくは、可逆的に酸化および還元を受ける物質へおよび物質からの電子の往来を容易にするように構成されている。

20

【0150】

（中に母材が存在する場合での）第1レドックス活性電極内の母材および（中に母材が存在する場合での）第1レドックス活性電極内の母材は、場合により、同じであってもよく、または異なっていてもよい。

【0151】

30

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、本明細書に記載の方法および/またはシステムにおいて（1つ以上の）レドックス活性電極を使用する前に、本明細書に記載の任意の1つ以上のレドックス活性電極に対して充放電の活性化サイクルを行う。いくつかの実施形態において、活性化は、電極の放電容量（充電段階の間に移動した電荷に対する放電段階の間に移動した電荷の比率）を増大させる。

【0152】

いくつかの実施形態において、活性化は、対極としてのPt電極（および/または参照電極としての飽和Ag/AgCl電極）を場合によって使用しながら3電極型セルにおいて作用電極としてレドックス活性電極（例えば、Ni(OH)₂を含む電極）を接続することによって、成し遂げられる。電解液は、場合により（例えばNaOHが約1Mの）NaOH溶液である。クロノポテンシオメトリーによる充放電サイクルは、場合により、活性化段階を構成している平坦域に放電容量が到達するまで行われる。

40

【0153】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、ニッケルを例えばNi(OH)₂および/またはニッケルオキシ水酸化物の形態で含む。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極の可逆的な酸化は、水酸化物イオンの存在下で（例えば-Ni(OH)₂相の）Ni(OH)₂を（例えば-Ni(OH)₂相の）ニッケルオキシ水酸化物へと酸化することを含み、レドックス活性電極の可逆的な還元は、水の存在下でニッケルオキシ水酸化物（例えば-Ni(OH)₂）をNi(OH)₂（例え

50

ば $-Ni(OH)_2$) へと還元することを含む。

【0154】

本明細書において、用語「ニッケルオキシ水酸化物」は、式 $Ni(O)_i(OH)_{2-i}$ を有する任意の化合物を包含し、式中、 i は 2 未満の正数（場合により分数）である。本明細書において「 $NiOOH$ 」（つまり、 i が 1 である場合）への言及は、ニッケルオキシ水酸化物を簡便に記載するために用いられる（当該技術分野における一般的慣例による）慣習を表し、異なる i の値を有するニッケルオキシ水酸化物を排除することが意図されないことを理解されたい。本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、 i は 0.5 ~ 1.5 の範囲内である。いくつかのそのような実施形態において、 i は約 1 である。

10

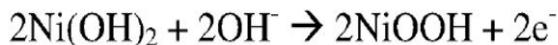
【0155】

本明細書において、用語「 $Ni(OH)_2$ 」および「ニッケルオキシ水酸化物」はそれぞれ、本明細書に記載の各々の式による化合物の水和物および / または複合体（例えば、水酸化物イオンおよび / または H_2O との複合体）を包含する。

【0156】

$Ni(OH)_2$ の（例えば第 1 レドックス活性電極における）可逆的な酸化は、場合により、式：

【化 3】



20

で表され得る。

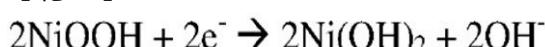
【0157】

そのような反応によって消費される水酸化物イオンは、例えば、同じ電気化学セル内で（例えば第 1 作用電極において）水を還元して水素ガスを発生させる際に生じた水酸化物イオンであり得る。

【0158】

$NiOOH$ の（例えば第 2 レドックス活性電極における）可逆的な還元は、場合により、式：

【化 4】



30

で表され得る。

【0159】

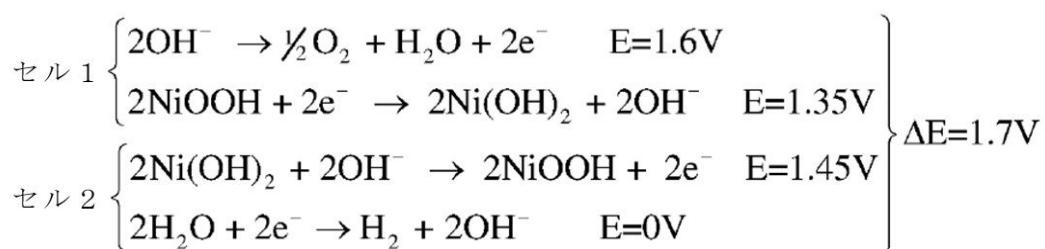
そのような反応によって生じる水酸化物イオンは、例えば、同じ電気化学セル内で（例えば第 2 作用電極において）酸化されて酸素ガスおよび水を発生させ得る。

【0160】

各セルが $Ni(OH)_2$ / $NiOOH$ 系レドックス活性電極を有して連結可能でありかつ / または連結された 2 つの電気化学セルに関して本明細書において記載される、いくつかの実施形態のいくつかの実施形態では、セル内でもたらされる主要なレドックス反応およびそのエネルギー収支は、スキーム 1：

40

【化 5】



で表され得る。

50

【0161】

スキーム1において、ニッケル反応の電位は、HERの電位(0V)とOERの電位(1.6V)との間にある。Ni(OH)₂/NiOOHの酸化還元電位は約1.4Vであり、実際の電位は約0.5Vの過電圧ゆえに還元が1.35Vであり酸化が1.45Vである。0.1Vの差は、水電解自体に必要な1.6Vに加えて(レドックス活性電極の酸化および還元のために)水電解に必要となる、過電位を表す。スキーム1で挙げた電位は全て単に例示的なものであり、特定の電極、水溶液のpH、および/またはその他の条件に応じて変動するものであることを理解されたい(電位の単位はV_{RHE}である)。

【0162】

本発明のいくつかの実施形態によるNi(OH)₂/NiOOH系レドックス活性電極を有する2つの区画を含むシステム、ならびにその中の酸化反応および還元反応を図8に描写する。

【0163】

いかなる特定の理論にもとらわれず、Ni(OH)₂/ニッケルオキシ水酸化物は、サイクル耐久性に優れた電極ならびに、可逆性の高い酸化反応および還元反応を提供すると考えられる。さらに、-Ni(OH)₂相と-NiOOH相との間でのサイクルは、著しく可逆的な酸化反応および還元反応を提供すると考えられる。

【0164】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極内のNi(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも一部は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの(Niのモルパーセントとして)少なくとも50%は、-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも75%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも80%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも90%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも95%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも98%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの少なくとも99%は-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。いくつかの実施形態において、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの実質的に全てが-Ni(OH)₂相または-NiOOH相である。

【0165】

いかなる特定の理論にもとらわれず、Ni(OH)₂および/またはNiOOHの可逆的な酸化および還元は、(例えば、Olivaら[Journal of Power Sources 1982、8:229-255]、BriggsおよびFleischmann[Transactions of the Faraday Society 1971、67:2397-2407]、Bodeら[Electrochimica Acta 1966、11:1079-1087]および/またはBodeら[Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie 1969、366]に記載されている)下記の一般スキーム2によって表されると考えられる。

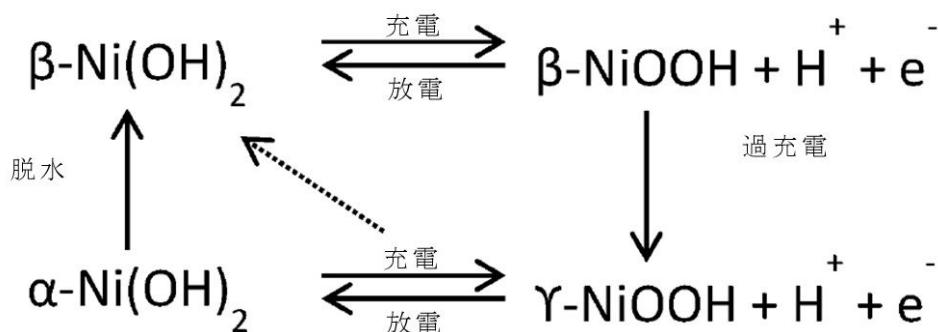
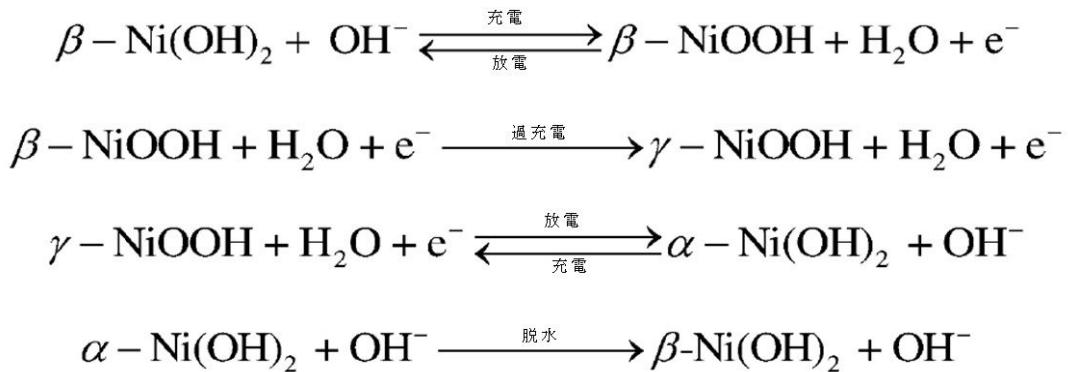
10

20

30

40

【化6】



【0166】

上記スキームによればさらに、 $-\text{Ni(OH)}_2$ の過充電は $-\text{NiOOH}$ からの $-\text{NiOOH}$ の形成を引き起こし得ると考えられ、それは 4.7 から 7 への層間隔の増大に関連するものであり、それは電極の膨張をもたらし得る。

【0167】

$-\text{NiOOH}$ の形成は、サイクル時の容量低下をもたらす水分子およびカチオンの層間挿入に関連し得る。 $-\text{NiOOH}$ が形成されると、絶縁されるかまたは不活性になる水酸化ニッケルの利用不可領域が電極内に作り出され得る。

【0168】

さらに、いかなる特定の理論にもとらわれず、充電時間の増加は、(例えば、 NiOOH への変換に少なくとも一部起因する) Ni(OH)_2 の減少、および/または電圧の増大につながり得る、と考えられる。ある限界において酸素発生反応は顕著な(支配的でさえある)反応となり始める可能性があり、酸素ガス気泡がニッケル含有レドックス活性電極上に出現する可能性がある。酸素発生と $-\text{NiOOH}$ の形成に関連した悪化とが、例えば過剰な酸化により促進される $-\text{NiOOH}$ の形成およびOERによって結び付いている可能性がある。

【0169】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第1電圧および/またはそれを印加する期間は、電極の過充電およびその結果としての $-\text{NiOOH}$ 形成を最小限に抑えるかまたは回避するように選択される。

【0170】

いくつかの実施形態において、 $-\text{Ni(OH)}_2$ を含むレドックス活性電極の活性化は、(例えば本明細書に記載の) 3電極型セルにおいてその電極を作用電極として接続し、過充電および $-\text{NiOOH}$ 形成を回避しながら $-\text{Ni(OH)}_2$ が(部分的に) $-\text{NiOOH}$ に変換されることにより) 充電されるように作用電極と対極との間に電流を印加することによって、成し遂げられる。その後、場合により、逆電流を印加して、部分的に充電された $-\text{Ni(OH)}_2$ / $-\text{NiOOH}$ の放電をもたらすことによって活性化サイクルを継続してもよい。その後、場合により、任意の回数で活性化サイクルを繰り返してもよい。

10

20

30

40

50

【0171】

本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1作用電極は、例えば水素発生反応をもたらす電極に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って水素発生反応が起こるカソードに適する任意の材料からなり得る。

【0172】

いくつかの実施形態において、第1作用電極は、本明細書に記載の光カソード材料を含む。

【0173】

いくつかの実施形態において、第1作用電極は、水素発生反応が起こるカソードと、例えば酸素発生反応をもたらす電極に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って（例えばアルカリ条件下で）酸素発生反応が起こるアノードとの両方に適する任意の材料からなる。そのような作用電極は、例えば、第1作用電極において水素発生反応と酸素発生反応とが異なる時間に起こる実施形態で使用され得る。10

【0174】

本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第2作用電極は、例えば酸素発生反応をもたらす電極に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って酸素発生反応が起こるアノードに適する任意の材料からなり得る。

【0175】

第2作用電極は、場合により、化学組成が（例えば、中の物質の種および／または濃度に関して）第1作用電極と同一であってもよく、または第1作用電極とは異なっていてもよい。20

【0176】

いくつかの実施形態において、第2作用電極は、本明細書に記載の光アノード材料を含む。いくつかのそのような実施形態において、第1作用電極は、本明細書に記載の光カソード材料を含む。

【0177】

いくつかの実施形態において、第2作用電極は、（例えば水素発生反応をもたらす電極に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って）水素発生反応が起こるカソードと、（例えばアルカリ条件下で）酸素発生反応が起こるアノードとの両方に適する任意の材料からなる。そのような作用電極は、例えば、第2作用電極において水素発生反応と酸素発生反応とが異なる時間に起こる実施形態で使用され得る。30

【0178】

光カソードまたは光アノードを含む作用電極に関するいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、水素発生が第1作用電極においてのみ起こる（例えば、第1電圧とは反対の極性を有する第2電圧は印加されない）。

【0179】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2作用電極は（場合によっては第1作用電極も）、 $2.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下のOER（酸素発生反応）動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.55 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.5 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.45 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.4 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は $1.35 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 以下である。40

【0180】

本明細書において、語句「OER動的電位」は、場合によっては標準酸化還元電位の決定に用いるのと同様の条件下で、OERがもたらされる電極を通過する電流が（OERが50

もたらされる電極の面積) 1 cm^2 あたり 100 mA となる(例えば可逆水素電極(RHE)に対する)電位を指す。

【0181】

動的電位は、場合により、OER酸化還元電位(例えば $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$)とOERに関連する過電位との合計であると見なされ得る。

【0182】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2作用電極は(場合によっては第1作用電極も)、第1および/または第2レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位(例えば標準酸化還元電位)よりも少なくとも 0.05 V 高いOER(酸素発生反応)動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第2作用電極は(場合によっては第1作用電極も)、第1および/または第2レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.1 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第2作用電極は(場合によっては第1作用電極も)、第1および/または第2レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.15 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第2作用電極は(場合によっては第1作用電極も)、第1および/または第2レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.2 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。

10

【0183】

いかなる特定の理論にもとらわれず、作用電極における酸化還元電位と(より高い)OER動的電位との間のかなりの電圧差は、第1および第2レドックス活性電極におけるレドックス反応によって一方の作用電極から他方へと電流が流れる時に、作用電極においてOERをかなりの速度で進行させると考えられる。

20

【0184】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第1レドックス活性電極は(場合によっては第2レドックス活性電極も)、レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位(例えば標準酸化還元電位)よりも少なくとも 0.1 V 高いOER(酸素発生反応)動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第1レドックス活性電極は(場合によっては第2レドックス活性電極も)、レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.15 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第1レドックス活性電極は(場合によっては第2レドックス活性電極も)、レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.2 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第1レドックス活性電極は(場合によっては第2レドックス活性電極も)、レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.25 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、第1レドックス活性電極は(場合によっては第2レドックス活性電極も)、レドックス活性電極の可逆的な酸化および還元に関連する酸化還元電位よりも少なくとも 0.3 V 高いOER動的電位によって特徴付けられる。

30

【0185】

いかなる特定の理論にもとらわれず、酸化還元電位と(より高い)OER動的電位との間のかなりの電圧差は、水素ガスを(作用電極において)製造している電気化学セルの中のレドックス活性電極における酸化を、水酸化物イオンを酸化し酸素ガス(それは水素ガスを汚染し得る)を発生させることが実質的でないレドックス活性電極の酸化によって進行させる、と考えられる。

40

【0186】

50

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させる方法が提供される。方法は、第1電気化学セルの（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）第1作用電極と第2電気化学セルの（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）第2作用電極との間に電圧（本明細書において「第1電圧」と呼ぶ）を印加することを含み、第1電気化学セルはさらに、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）第1レドックス活性電極と（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）第2レドックス活性電極とを含み、第1および第2レドックス活性電極は、（例えば、場合によってレドックス活性電極に対する電圧の印加の際に、一方のレドックス活性電極から他方へと電子を流れさせる電気線などの導電体によって）互いに対しても電気接続されている。

10

【0187】

いくつかの実施形態において、第1および/または第2電気化学セルはさらに、水溶液（例えば、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液）を含む。

【0188】

いくつかの実施形態において、方法は、例えば水溶液への電極の導入または電極を含む区画への水溶液の導入によって、第1および/または第2電気化学セル内の作用電極およびレドックス活性電極を水溶液（例えば、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる水溶液）に触れさせることを含む。

【0189】

方法は、好ましくは：

20

第1作用電極において第1電気化学セル内の水溶液中の水を還元してそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと；

第2作用電極において（例えば第2電気化学セル内の水溶液中の）水酸化物イオンを酸化してそれによって酸素ガスおよび水を発生させることと；

水酸化物イオンの存在下での第1レドックス活性電極の酸化（場合によっては水酸化物イオンを消費することを含む）と；

水の存在下での第2レドックス活性電極の還元（場合によっては水酸化物イオンを発生させることを含む）と

を（例えば十分に高い第1電圧の印加の際に）同時にもたらすことを含む。

【0190】

30

上記の4つのステップをもたらすことにより、例えば：

第1電気化学セル内の負に帯電した水酸化物イオンの、（作用電極による電子の供与に際して水酸化物イオンが発生する）第1作用電極から（電極の酸化に際して水酸化物イオンが場合により消費される）第1レドックス活性電極（それは電子を受け取る）への移動；

電子の第1レドックス活性電極から第2レドックス活性電極（それは後に電子を供与する）への移動；および

第2電気化学セル内の水酸化物イオンの、（水酸化物イオンが場合により発生する）第2レドックス活性電極から（水酸化物イオンが酸素ガスと水とに酸化される）第2作用電極（それは、後に第1作用電極へ向かって流れ回路を完結させることのできる電子を受け取る）への移動

40

によって回路を完結させるように電流が第1作用電極と第2作用電極との間で場合により流れ得る。

【0191】

電気化学セル内でのイオン（例えば水酸化物イオン）の移動と、一方のセルのレドックス活性電極から他方のセルのレドックス活性電極への電子の移動との組み合わせは、電気回路を閉じるのを容易にする上で、単純な電気化学セル内での（例えばイオン交換膜および/または塩橋を介した）イオンの移動に類似した作用を有する。

【0192】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、適する第1電圧は

50

少なくとも 1.5 V である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.5 ~ 2.2 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.5 ~ 2.0 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.5 ~ 1.8 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.5 ~ 1.7 V の範囲内である。

【0193】

いくつかの実施形態において、適する第 1 電圧は少なくとも 1.6 V である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.6 ~ 2.2 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.6 ~ 2.0 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.6 ~ 1.8 V の範囲内である。

【0194】

いくつかの実施形態において、適する第 1 電圧は少なくとも 1.7 V である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.7 ~ 2.2 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.7 ~ 2.0 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.7 ~ 1.9 V の範囲内である。

【0195】

いくつかの実施形態において、適する第 1 電圧は少なくとも 1.8 V である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.8 ~ 2.2 V の範囲内である。いくつかの実施形態において、第 1 電圧は 1.8 ~ 2.0 V の範囲内である。

【0196】

適する第 1 電圧は、固有の条件、例えば、使用する特定の作用電極および / またはレドックス活性電極ならびに、そのような条件下での水の電気分解ならびにレドックス活性電極の酸化および / または還元に関連する過電位（例えばそのような電極に関連する過電位）に依存し得る。任意の所与の条件に適する電圧（例えば、本明細書に記載の水の電気分解をもたらすのに十分高い電圧）を決定することは、十分に当業者の能力の範囲内にあるであろう。

【0197】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第 1 および第 2 電気化学セルはいずれもシステム（例えば、第 1 電気化学セルおよび第 2 電気化学セルを有するシステムに関して本明細書において記載されるいずれかの態様によるシステム）の中に含まれる。

【0198】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第 1 電気化学セルは、第 1 容器ならびに、第 1 容器内にある第 1 作用電極および第 1 レドックス活性電極を含み、第 1 容器は中に水溶液を有している。

【0199】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第 2 電気化学セルは、第 2 容器ならびに、第 2 容器内にある第 2 作用電極および第 2 レドックス活性電極を含み、第 2 容器は中に水溶液を有している。第 2 電気化学セル内の水溶液は、場合により、例えば化学組成、溶質濃度、温度、圧力、体積、流速および / または循環速度に関して第 1 電気化学セル内の水溶液と同じであってもよく、または異なっていてもよい。

【0200】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、第 1 容器と第 2 容器とが相互に分離されている。

【0201】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、第 1 および第 2 レドックス活性電極のうちの少なくとも 1 つ、好ましくは第 1 および第 2 レドックス活性電極のそれぞれが、可逆的に酸化および還元を受けることができる。

【0202】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極の可逆的な酸化は、水酸化物イオンの存在下での酸化を含み（場合によっては水酸化物

10

20

30

40

50

イオンを消費することを含み)、レドックス活性電極の可逆的な還元は、(場合によっては水分子を消費することを含みつつ)水の存在下で還元されてそれによって水酸化物イオンを生成することを含む。いくつかの実施形態において、酸化反応および還元反応は互いに、例えば酸化が水酸化物イオンを消費して水を発生させ、還元が水を消費して水酸化物イオンを発生させる、という鏡像関係にある。

【0203】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、発生した水素ガスの少なくとも一部を(例えば水素ガスを第1電気化学セルから捕集することによって)捕集することを含む。

【0204】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、発生した酸素ガスの少なくとも一部を(例えば酸素ガスを第2電気化学セルから捕集することによって)捕集することを含む。

【0205】

第1レドックス活性電極の酸化および/または第2レドックス活性電極の還元に際して、第1レドックス活性電極における酸化可能な還元材料の枯渇および/または第2レドックス活性電極における還元可能な酸化材料の枯渇は、結果的にはさらなる水素ガス発生への障害をもたらし得る。

【0206】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法は(第1電圧の印加に続いて)さらに、酸化可能な還元材料を第1レドックス活性電極に補充し、かつ/または還元可能な酸化材料を第2レドックス活性電極に補充して、それによってさらなる水素ガス発生を可能にすることを含む。

【0207】

本明細書において、材料を電極に「補充すること」は、限定はしないが、電極を、その材料を含む別の電極で置き換えることを含む。

【0208】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、(例えば第1レドックス活性電極の酸化および第2レドックス活性電極の還元に続いて)第1レドックス活性電極を第2レドックス活性電極で置き換えることおよび/または第2レドックス活性電極を第1レドックス活性電極で置き換えることを含む。そのようにして、酸化可能な還元材料(前には第2レドックス活性電極であった電極)で補充された第1レドックス活性電極および/または、還元可能な酸化材料(前には第1レドックス活性電極であった電極)で補充された第2レドックス活性電極が場合により提供され得る。

【0209】

いくつかの実施形態において、第2レドックス活性電極による第1レドックス活性電極の置き換えおよび/または第1レドックス活性電極による第2レドックス活性電極の置き換えに際して、場合により、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧をその後に印加して、それによってさらなる水素ガスを発生させてもよい。いくつかの実施形態において、第1および/または第2レドックス活性電極の置き換えに続く第1電圧の印加のサイクルは、少なくとも1回、場合によっては任意の回数、例えば、少なくとも5回、少なくとも10回、少なくとも30回、少なくとも100回、少なくとも300回、および場合によっては少なくとも1,000回繰り返され得る。そのような実施形態による方法の各サイクルにおいて、場合により水素ガスを第1電気化学セルから捕集してもよく、場合により酸素ガスを第2電気化学セルから捕集してもよい。

【0210】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、第1電圧の印加に続いて第2電圧を第1作用電極と第2作用電極との間に印加することを含み、第2電圧は、(例えば、第2電圧によって誘起される電流が、第1電圧によって誘起される電流とは反対方向になるように)、第1電圧に対して反対の極性を有する。

10

20

30

40

50

【0211】

場合により、例えば第1および／または第2レドックス活性電極の補充に適した期間で第1および／または第2レドックス活性電極の補充をもたらすように、第2電圧を印加してもよい。

【0212】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2電圧は、本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って（例えば水酸化物イオンの存在下での）第2レドックス活性電極の酸化と（例えば水の存在下での）第1レドックス活性電極の還元とを同時にもたらすのに十分である。

【0213】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2電圧は、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って）水溶液中の水を還元してそれによって第2作用電極において水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って）水酸化物イオンを酸化してそれによって第1作用電極において酸素ガスおよび水を発生させることとを同時に、場合によっては上記の第2レドックス活性電極の酸化および第1レドックス活性電極の還元と同時にもたらすのに十分である。いくつかのそのような実施形態において、方法はさらに、第2電気化学セルからの（第2作用電極で発生した）水素ガスおよび／または第1電気化学セルからの（第1作用電極で発生した）酸素ガスを、例えば第2電圧の印加の後かつ／またはそれと同時に、捕集することを含む。

10

【0214】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、例えば、作用電極で発生した水素ガス（または酸素ガス）が同じ作用電極において異なる電圧に応答して発生した酸素ガス（または水素ガス）によって汚染されるのを最小限に抑えるために、第1電圧の印加と第2電圧の印加との合間（例えば、第1電圧の印加の後であって第2電圧の印加の前、かつ／またはその逆も同様）にガスを第1および／または第2電気化学セルから排出させる。

20

【0215】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2電圧は、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧に適するとして記載されている電圧である。いくつかの実施形態において、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）第2電圧は、少なくとも1.5V、場合によっては少なくとも1.6V、場合によっては少なくとも1.7V、および場合によっては少なくとも1.8Vである。

30

【0216】

本明細書における実施形態のいくつかによる第2電圧を印加することによって、場合により別個の場所で水素および酸素を発生（および場合により捕集）し続けながら、酸化可能な還元材料で補充された第1レドックス活性電極および／または還元可能な酸化材料で補充された第2レドックス活性電極が場合により提供され得る。

【0217】

いくつかの実施形態では、第2電圧の印加に続いて、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧を場合により次に印加し、それによってさらなる水素ガスを発生させてもよい。いくつかの実施形態において、第1電圧の印加に続く第2電圧の印加のサイクルは、少なくとも1回、場合によっては任意の回数、例えば、少なくとも5回、少なくとも10回、少なくとも30回、少なくとも100回、少なくとも300回、および場合によっては少なくとも1,000回繰り返され得る。

40

【0218】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧および／または第2電圧の印加は、作用電極間の電位差が所定の電流において所定の限界（例えば、約2.5V、約2.75V、約3V、約3.25V）に達する（例えば、プロセスが電流測定的に行われるとき）まで、かつ／ま

50

たは電流に対する電位差の比率が所定の限界に達するときまで、成し遂げられる。

【0219】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧および／または第2電圧の印加は、作用電極間の電流が所定の電圧において所定の限界（例えば、約2.5V、約2.75V、約3V、約3.25V）へと落ち込む（例えば、プロセスが電位差測定的に行われるとき）まで、場合により本明細書に記載の一定の第1電圧および／または第2電圧で、成し遂げられる。

【0220】

本明細書に記載のいずれかの態様によるシステムに関するいずれかの実施形態によれば、システムは、場合により、回分プロセス、半連続プロセスおよび／または連続プロセスで作動するように構成され得る。 10

【0221】

本明細書に記載のいずれかの態様による方法に関するいずれかの実施形態によれば、方法は、場合により、回分プロセス、半連続プロセスおよび／または連続プロセスとして成し遂げられ得る。

【0222】

回分プロセスに関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態では、場合により、作動中に電解質および／または電解液を本明細書に記載の1つ以上の電気化学セル内に入れて再生させて濃度、体積および／または化学組成を維持してもよい。

【0223】

連続プロセスおよび／または半連続プロセスに関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態では、電解質および／または電解液は場合によって常に再生され得る。 20

【0224】

单一区画内での分離された水素および酸素の発生：

再び図を参照して、図2は、本発明のいくつかの実施形態の態様による水素を製造するシステム100を全体的に示す。

【0225】

図2に示す代表例において、システム100は、作用電極118とレドックス活性電極116とを含む容器120からなり、システムが作動しているときには水溶液140、好みしくは電解質水溶液が容器120を少なくとも部分的に満たしている。作用電極118またはその一部（例えば下部）、およびレドックス活性電極116またはその一部（例えば下部）は、システムが作動する間、水溶液140との接触が保たれる。本明細書では、容器120ならびに電極116および118を共に（水溶液140の有無に拘らず）まとめて「電気化学セル」と呼ぶ。 30

【0226】

いくつかの実施形態において、容器120は仕切られていない、つまり、容器は、電極118と電極116との間（または電極58と電極56との間）に、電極118から電極116へ、またはその逆へのガスの流れを防止するものである仕切り（例えばイオン交換膜）を有していない。しかしながら、容器120が（場合によりイオン交換膜で）仕切られている実施形態もまた本明細書において想到される。 40

【0227】

いくつかのそのような実施形態では、システム110は、いかなるイオン交換膜も有していない。膜の欠如は、場合によってはコストを低減しつゝまたはシステムの耐久性を向上させ得、かつ／またはより高いガス圧でのシステムの作動を可能にし得る。

【0228】

いくつかの代替的な実施形態において、容器120は、例えば溶液中に配置されているがしかしガスの入った容器の容積（例えば溶液の上の容積）の少なくとも一部には配置されていない仕切りによって電極118から電極116へ、またはその逆へのガスの流れを防止せずに電極118と電極116との間での溶液の流れを阻止する、仕切り（例えばイオン交換膜）を収容している。そのような仕切りは、ガス圧が仕切りの両側で等しくなり 50

それによって応力が減少するため、場合によりシステムの耐久性を向上し得るおよび／またはより高いガス圧でのシステムの作動を可能にする。

【0229】

レドックス活性電極に関して本明細書において記載されるいづれかの実施形態および場合によっては（単一区画内での分離された水素および酸素の発生に関する）この節において記載されるいづれかの実施形態によれば、レドックス活性電極116は、水酸化物イオンの存在下で（場合によって第1印加電圧に応答して）可逆的に酸化を受けることおよび水の存在下で（場合によって第2印加電圧および／または熱刺激に応答して）還元を受けることができ、還元は場合によって水酸化物イオンおよび／または分子状酸素を生成する。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極116は、 Ni(OH)_2 および／またはニッケルオキシ水酸化物を含み、その少なくとも一部は、通常は電極116の表面上、好ましくは溶液140に触れている部分に見受けられる。

10

【0230】

本発明のいくつかの実施形態によれば、溶液140は、水溶液中に溶解または懸濁した、本明細書において記述される金属水酸化物電解質、例えば、金属アルカリ水酸化物などを含む。

【0231】

いくつかの実施形態において、電極118および116は、（本明細書で語句の定義がなされている）電源、例えば直流電源に接続可能である。電源は、場合により、電池、蓄電器、（例えば発電所の）発電装置、太陽光発電（PV）電源またはそれらの任意の組み合わせであり得る。

20

【0232】

電極118は、場合により、電源としての働きをする（本明細書に記載の各実施形態のいづれかによる）光カソードであって電極116が電極118に接続可能である光カソードを含み得る。

【0233】

本発明の典型的な種々の実施形態において、システム100はさらに、電極116と電極118との間に電位差を発生させるために、電極116および／または118を電源に接続するための導線122および／または124を含む。そのような接続をすると、電位差の極性に応じて電極116から電極118へ、またはその逆へと、電子が流れ始める。このように閉じられた電気回路内を流れる電流は、直列で電源（図示せず）に操作上接続可能な（場合によっては接続された）電流測定装置を使用して測定および場合により監視をすることができる。その他のパラメータ、例えば電圧もまた、当該技術分野において既知であるように必要に応じて測定することができる。

30

【0234】

いくつかの実施形態において、システムはさらに、（例えば本明細書において例示される）参照電極を含む。参照電極は、場合により、例えば電圧を監視するために構成されている。

【0235】

本発明の典型的な種々の実施形態において、電子が電極116から電極118へと流れれる時、溶液140中の負に帯電した水酸化物イオンは、電極118から遠ざかって電極116へ向かって流れ、レドックス活性電極116を酸化するように反応する。さらに、作用電極118の近傍は結果としてより酸性になり、それにより、水素ガスを発生させるよう作用電極118での水中の水酸化物イオンの還元を容易にする。

40

【0236】

あるいは、またはさらに、（本明細書に記載のいくつかの実施形態に従って）電子が電極118から電極116へと流れれる時、溶液140中の負に帯電した水酸化物イオンは、電極116から遠ざかって電極118へ向かって流れ、酸素を発生させるように電極118において酸化される。さらに、レドックス活性電極116の近傍は結果としてより酸性になり、それにより、（例えば水酸化物イオンを発生させるように）レドックス活性電極

50

116の還元を容易にする。

【0237】

本発明の典型的な種々の実施形態において、レドックス活性電極116は、場合によつてはシステムに印加する電圧の非存在下で、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従つて）分子状酸素の生成によってもたらされる還元を受けることができる。いくつかの実施形態において、分子状酸素の生成速度は、（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）レドックス活性電極116の近傍での温度の上昇によって増大する。

【0238】

いくつかの実施形態において、システム100はさらに、レドックス活性電極116の温度上昇を生じさせるために構成された熱源（図示せず）を含む。熱源は、場合によつて、電極116の中および／またはその近傍に（場合により電極に隣接して）配置され得る。あるいは、またはさらに、熱源は、（例えば容器120内に溶液が進入する前、後および／または同時に）システム内の水溶液を加熱するように構成される。

【0239】

本発明のいくつかの実施形態において、システム100はさらに、容器120の外への水素ガスおよび／または酸素ガスの排出を可能にするための少なくとも1つのガス出口130を含む。ガス出口130を通じたガスの排出は、例えば任意選択の弁132によって場合により制御され、当該弁132は、閉じているときにガス出口130を通じたガスの放出をそれぞれ防止し、先に排出されたガスを容器120から隔離するものである。排出された水素ガスおよび／または酸素ガスは、場合により、ガスを捕集するために構成された貯留器（図示せず）内に捕集することができる。好ましくは、排出された水素ガスは、水素ガスを捕集するために構成された貯留器（図示せず）内に捕集される。こうして、本発明のいくつかの実施形態において、ガス（例えば水素ガス）は例えばガス搬送管（図示せず）によって貯留器またはその他の任意の外部位置へと搬送される。

【0240】

本発明のいくつかの実施形態において、システム100は、ガス出口130（個別には図示せず）のうちの少なくとも2つを含み、その各々は、独立して（上記の）弁132を場合によって含む。場合により、任意の2つ以上のガス出口が单一の開口部を介して容器120の主容積と連通して（例えば、2つ以上のガス出口が合流して、主容積と直接連通した单一の導管を形成して）いてもよく、かつ／または任意の2つ以上のガス出口の各々が容器120の主容積と個別に連通していてもよい。

【0241】

いくつかの実施形態において、第1ガス出口は、容器120の外への水素ガスの排出を可能するために構成され、第2ガス出口は、容器120の外への酸素ガスの排出を可能するために構成され、第1ガス出口を通じて排出されたガス（例えば水素ガス）は、第2ガス出口を通じて排出されたガス（例えば酸素ガス）から隔離される。排出された水素ガスおよび／または酸素ガスは、場合により、（上記の）ガスを捕集するために構成された貯留器内に捕集することができる。好ましくは、排出された水素ガスは、第1ガス出口からの水素ガスを捕集するために構成された貯留器（図示せず）内に捕集される。

【0242】

いくつかの実施形態において、システム100および／または容器120は、水素発生モードと酸素発生モードとが交互に起こるために構成される。場合により、水素発生モードは、少なくとも、（例えば、第1ガス出口の弁132が開いており、かつ／または第1ガス出口が水素ガス貯留器と連通している場合に）容器から水素ガスを排出するために構成されている（本明細書に記載の）第1ガス出口130と、（例えば第2ガス出口の弁132が閉じている場合に）閉じている（本明細書に記載の）第2ガス出口130とによって特徴付けられる。場合により、酸素発生モードは、少なくとも、（例えば、第2ガス出口の弁132が開いており、かつ／または第2ガス出口が酸素ガス貯留器と連通している場合に）容器から酸素ガスを排出するために構成されている（本明細書に記載の）第2ガ

10

20

30

40

50

ス出口 130 と、（例えば第 1 ガス出口の弁 132 が閉じている場合に）閉じている（本明細書に記載の）第 1 ガス出口 130 とによって特徴付けられる。

【 0243 】

本発明のいくつかの実施形態において、容器 120 はさらに、容器内に水溶液を受け入れる（場合によっては除去もする）ために構成された少なくとも 1 つの入口 134 を含む。入口 134 は、例えば（例えば管と連通するために構成された）比較的狭い入口、および容器 120 の窓または着脱可能な蓋を含めて、任意の適切な大きさおよび配置を有する。入口 134 を通じた溶液の受け入れは、例えば任意選択の弁 136 によって場合により制御され、当該 136 弁は、閉じているときに入口 134 を通じたガスまたは液体の放出を防止するものである。入口 134 および出口 132 は、場合により、（本明細書に記載の）ガス出口と（本明細書に記載の）入口との両方としての働きをするために構成された单一構造体（図示せず）として構成されていてもよい。

10

【 0244 】

場合により、好ましくは、電極 116 および / または 118 における電気化学反応は、例えば、電気化学セルに連通した 1 つ以上の電気化学ユニット（図示せず）によって監視されるが、当該電気化学ユニットは、場合によって容器 20 内に配置される。電気化学ユニットは、システム 100 の作動および / または状態に関係する任意のパラメータを測定するように構成され得る。これらとしては、限定はしないが、電極 116 および / または 118 における電位、溶液 40 の pH、（例えば、容器 20 内の）ガスの圧力および / または組成などが挙げられる。電気化学ユニットによって生成される電気信号は、例えば通信線（図示せず）を介して遠隔位置（図示せず）へと送信することができる。

20

【 0245 】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載の水素ガスを発生させるシステムは、さらに、溶液 140 のための 1 つ以上のチャンバ（図示せず）を含み、当該チャンバは、容器 120 に作動可能に接続可能であり（場合によっては接続されており）、溶液を（場合によって入口 134 を通じて）その中の電極へと供給しあつ / または（例えば容器から溶液を除去するために）容器 120 からの溶液を受け入れるように構成される。いくつかの例示的な実施形態において、システムは、溶液 140 を様々な温度で（場合により入口 134 を通じて）供給する（場合によっては受け入れもする）ように構成された 2 つのチャンバ、例えば、一方のチャンバが常温で溶液を供給するために構成され、もう一方のチャンバが高い温度で溶液を供給するために構成された、2 つのチャンバを含む。場合により溶液を特定温度で供給するために構成されたチャンバは、溶液を加熱および / または冷却するために構成された加熱用および / または冷却用の器械（図示せず）、例えば熱源および / またはヒートシンクを場合により含み得る。

30

【 0246 】

電極 116 および / または 118 ならびに溶液 140 の、性質および特性、ならびにシステム内に含むことのできるその他の構成要素の性質および特性については、本明細書中でさらに詳しく述べる。

【 0247 】

電極 116 および / または 118、容器壁ならびにその他の構成要素の間での距離、ならびに種々の構成要素の形状は、操作することができ、概して当業者によって認識されるとおりである。例えば、各容器内のレドックス活性電極は、抵抗損および / または濃度分極損失を最小限に抑えるために、各々の容器内で作用電極のすぐ近くに配置することが好ましい。さらに、レドックス活性電極の活性面積は、印加電圧を増大させることによって補償しなければならないであろう動的過電位を最小限に抑えるために、作用電極とレドックス活性電極との間の外部電流に適合するほど十分に広いことが好ましい。

40

【 0248 】

場合によってシステム 100 は、本明細書において図 1 に描写されるようなシステムを形成するように、本明細書に記載の別のシステム 100 に接続可能であり得る（場合によっては接続され得る）。

50

【0249】

好ましい実施形態において、システム100は、本明細書に記載のレドックス活性電極を含むたった1つの電気化学セルを含み、そのような電気化学セルを含む別のシステム100に接続されていない。

【0250】

いくつかの実施形態において、システム100は、本明細書に記載のガス出口および/または入口のうちの少なくとも一方を含み、かつまたはシステムは、本明細書に記載されるように、仕切られていない。

【0251】

本発明のいくつかの実施形態の一態様によれば、水溶液から水素ガスを発生させる方法が提供される。方法は、電気化学セルの作用電極とレドックス活性電極との間に電圧(本明細書において「第1電圧」と呼ぶ)を印加することを含む。 10

【0252】

方法は、好ましくは、(例えば適切な第1電圧の印加の際に):

作用電極において電気化学セル内の水溶液中の水を還元してそれによって水素ガスおよび水酸化物イオンを発生させることと;

水酸化物イオンの存在下でのレドックス活性電極の酸化(場合によっては水酸化物イオンを消費することを含む)と

をもたらすこと、および場合によってはそれらを同時にもたらすことを、含む。

【0253】

上記のステップをもたらすことにより、例えば、負に帯電した水酸化物イオンの(それらが発生する)作用電極から(電極の酸化の際にそれらが場合によって消費される)レドックス活性電極への移動によって回路を完結させるように電流が作用電極とレドックス活性電極との間で場合により流れ得る。 20

【0254】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、適する第1電圧は少なくとも0.05Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~1.7Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.05~1.5Vの範囲内である。 30

【0255】

いくつかの実施形態において、第1電圧は少なくとも0.1Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~1.7Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~1.5Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.1~1.4Vの範囲内である。 40

【0256】

いくつかの実施形態において、第1電圧は少なくとも0.15Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~1.7Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~1.5Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.15~1.4Vの範囲内である。

【0257】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、第1電圧は少なくとも0.2Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~1.5Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.2~1.4Vの範囲内である。

【0258】

いくつかの実施形態において、第1電圧は少なくとも0.8Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~1.5Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は0.8~1.4Vの範囲内である。

10

【0259】

いくつかの実施形態において、第1電圧は少なくとも1.23Vである。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~2.2Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~2.0Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~1.8Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~1.7Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~1.6Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~1.5Vの範囲内である。いくつかの実施形態において、第1電圧は1.23~1.4Vの範囲内である。

20

【0260】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第1電圧は、水素ガスへの水酸化物イオンの還元に関連する酸化還元電位（例えば0V_{RHE}）とレドックス活性電極の酸化に関連する酸化還元電位（例えば本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極に関連する標準酸化還元電位）とのおおよその差よりも大きいかまたはそれに等しい。

30

【0261】

適する第1電圧は、固有の条件、例えば、使用する特定の作用電極および/またはレドックス活性電極ならびに、そのような条件下での水の電気分解（例えば、水素を生成するための水の還元）ならびにレドックス活性電極の酸化および/または還元に関連する過電位（例えばそのような電極に関連する過電位）に依存し得る。任意の所与の条件に適する電圧を決定することは、十分に当業者の能力の範囲内にあるであろう。

【0262】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、電気化学セルは、システム（例えば、第1電気化学セルおよび第2電気化学セルを有するシステムに関して本明細書において記載されるいずれかの態様によるシステム）に含まれる。

40

【0263】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、電気化学セルは、容器ならびに、第1容器内にある作用電極およびレドックス活性電極を含み、容器は中に水溶液を有している。

【0264】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、例えば可逆的な酸化および還元に関して本明細書において記載されるいずれかの実施形態に従って可逆的に（本明細書において定義される）酸化および還元を受けることができる。酸化は、例えば、1つ以上の電子を電流へ供与することおよび/または酸化種（例えば分子状酸素）を消費することを含み得る。同様に、還元は、例えば、1つ以上の電

50

子を電流から受け取ることおよび／または酸化種（例えば分子状酸素）を放出することを含み得る。

【0265】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極の還元は、本明細書に記載の刺激（例えば電気刺激および／または熱刺激）に応答したものである。

【0266】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極の可逆的な酸化は、水酸化物イオンの存在下での酸化（場合によって水酸化物イオンを消費することを含む）を含み、レドックス活性電極の可逆的な還元は、水の存在下での還元（場合によっては水分子を消費することを含む）を含む。いくつかの実施形態において、酸化反応と還元反応とは互いに、例えば酸化が（例えば少なくとも1つの電子の供与に際して）水酸化物イオンを消費して水を発生させ、還元が（例えば少なくとも1つの電子の受け取りに際して）水を消費して水酸化物イオンを発生させる、という鏡像関係にある。いくつかの実施形態において、例えば酸化が（例えば少なくとも1つの電子の供与に際して）水酸化物イオンを消費して水を発生させ、還元が（例えば電子の供与または受け取りがなく）水を消費して分子状酸素を発生させる場合では、酸化反応と還元反応とは互いに鏡像関係にない。

【0267】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、（例えば電気化学セルの容器から）発生した水素ガスの少なくとも一部を捕集することを含む。

【0268】

レドックス活性電極の酸化に際して、レドックス活性電極における酸化可能な還元材料の枯渇は、結果的にはさらなる水素ガス発生への障害をもたらし得る。

【0269】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、（上記の圧力の印加に続いて）酸化可能な還元材料で（本明細書において定義される）レドックス活性電極を補充しつゝまたはレドックス活性電極を、酸化可能な還元材料を含む別のレドックス活性電極で置き換えて、それによってさらなる水素ガス発生を可能にすることを含む。

【0270】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、方法はさらに、（上記の圧力の印加に続いて）レドックス活性電極を刺激してレドックス活性電極の還元をもたらすことを含む。いくつかの実施形態において、還元は酸素ガスの発生をもたらす。いくつかのそのような実施形態において、方法はさらに、第1電気化学セルから酸素ガスの少なくとも一部を捕集することを含む。

【0271】

レドックス活性電極の還元は、場合により、例えば電気刺激（例えば適切な電圧の印加）および／または熱刺激（すなわち温度の変化）を含めて任意の適切な刺激によって、場合により本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って、もたらされ得る。

【0272】

還元をもたらす刺激に関するいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、刺激は、加熱、例えば、レドックス活性電極の少なくとも一部の加熱を含む。いくつかの実施形態において、加熱は、（例えば、電気化学セル内に溶液を入れる前、それと同時に、かつ／またはその後に）水溶液を加熱することによってもたらされ、それは場合によって、加熱された水溶液と電極との接触に際してレドックス活性電極を加熱することをもたらし得る。

【0273】

本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って刺激（例えば熱刺激）によりレドック

10

20

30

40

50

ス活性電極の還元をもたらす際、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧を場合によってその後に印加して、それによってさらなる水素ガスを発生させてもよい。いくつかの実施形態において、刺激に続く第1電圧の印加のサイクルは、少なくとも1回、場合によっては任意の回数、例えば、少なくとも5回、少なくとも10回、少なくとも30回、少なくとも100回、少なくとも300回、および場合によっては少なくとも1,000回繰り返され得る。そのような実施による方法の各サイクルにおいて、場合により、第1電圧の印加の間および/または後に電気化学セルから水素ガスを捕集してもよく、場合により、刺激の間および/または後に電気化学セルから酸素ガスを捕集してもよい。

【0274】

10

還元をもたらす刺激に関するいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、刺激は電気刺激であり、いくつかの実施形態において電気刺激は、（例えば、第2電圧によって誘起される電流が、第1電圧によって誘起される電流とは反対方向になるように）第1電圧に対して反対の極性を有する第2電圧を（例えば作用電極とレドックス活性電極との間に）印加することを含む。

【0275】

第2電圧は、場合により、レドックス活性電極の補充をもたらすように、例えばレドックス活性電極の補充に適する時間、印加され得る。

【0276】

20

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2電圧は、本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って（例えば水の存在下で）レドックス活性電極の還元をもたらしてそれによってレドックス活性電極において水酸化物イオンを発生させるのに十分である。

【0277】

30

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第2電圧は、（例えば作用電極において）水酸化物イオンの酸化をもたらしてそれによって酸素ガスおよび水を発生させることと、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる（例えば水の存在下での）レドックス活性電極の還元（例えば、それによってレドックス活性電極において水酸化物イオンを発生させること）とを同時にもたらすのに十分である。いくつかのそのような実施形態において、方法はさらに、例えば第2電圧の印加の後および/またはそれと同時に、第1電気化学セルからの酸素ガス（例えば、作用電極において発生した酸素ガス）を捕集することを含む。

【0278】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、第1電圧と第2電圧との（絶対値の）合計は、少なくとも1.5V、場合によっては少なくとも1.6V、場合によっては少なくとも1.7V、および場合によっては少なくとも1.8Vである。

【0279】

本明細書における実施形態のいくつかに従って第2電圧を印加することにより、酸化可能な還元材料で補充されたレドックス活性電極が、場合により酸素ガスを発生させる（かつ場合によって捕集する）間に、場合によって提供され得る。

40

【0280】

いくつかの実施形態では、第2電圧の印加に続いて、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧を場合によってその後に印加して、それによってさらなる水素ガスを発生させてもよい。いくつかの実施形態において、第1電圧の印加に続く第2電圧の印加のサイクルは、少なくとも1回、場合によっては任意の回数、例えば、少なくとも5回、少なくとも10回、少なくとも30回、少なくとも100回、少なくとも300回、および場合によっては少なくとも1,000回繰り返され得る。

【0281】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、システムは、本明細書に記載のレドックス活性電極を含むたった1つの電気化学セルを含む。

50

【0282】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の2つの電気化学セルは、場合により、各電気化学セルのレドックス活性電極が互いに対し接続されるように、電気接続され得る。接続された2つの電気化学セルをまたいで（つまり、一方のセルの作用電極と他方の作用電極との間に）適切な電圧を印加すると、電圧は、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）一方のセルに対して第1電圧としての働きをすると同時に、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる）他方のセルに対して第2電圧としての働きをする。その後、電圧の極性を任意の回数で逆転させてもよい。そのようなセルの配置は、本明細書における別個の区画に関する節においてより詳しく記載されている。

10

【0283】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、例えば第1電圧の印加に際して発生した水素ガスが刺激時の酸素ガスによって汚染されること（および／または水素ガスによる酸素ガスの汚染）を最小限に抑えるために、第1電圧の印加と、本明細書に記載の刺激の印加との合間（例えば、第1電圧の印加の後であって刺激の印加の前、かつ／またはその逆も同様）にガスを電気化学セルから排出させる。

【0284】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧および／または第2電圧の印加は、作用電極とレドックス活性電極との間の電位差が所定の電流において所定の限界（例えば、約2.5V、約2.75V、約3V、約3.25V）に達する（例えば、プロセスが電流測定的に行われるとき）まで、かつ／または電流に対する電位差の比率が所定の限界に達するときまで、成し遂げられる。

20

【0285】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる第1電圧および／または第2電圧の印加は、作用電極とレドックス活性電極との間の電流が所定の電圧において所定の限界（例えば、約2.5V、約2.75V、約3V、約3.25V）へと落ち込む（例えば、プロセスが電位差測定的に行われるとき）まで、場合により本明細書に記載の一定の第1電圧および／または第2電圧で、成し遂げられる。

30

【0286】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極の酸化および／または還元は、0～1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05～1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1～1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15～1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2～1.4V_{RHE}の範囲内である。

40

【0287】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、0～1.5V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05～1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1～1.4V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15～1.35V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2～1.3V_{RHE}の範囲内である。

【0288】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、0～0.8V_{RHE}の範囲内の標準

50

酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.05~0.8V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.1~0.8V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.15~0.8V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.2~0.8V_{RHE}の範囲内である。

【0289】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、0.8~1.6V_{RHE}の範囲内の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は0.8~1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8~1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8~1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は0.8~1.4V_{RHE}の範囲内である。

【0290】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、少なくとも1.23V_{RHE}の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.6V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.4V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.35V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.23~1.3V_{RHE}の範囲内である。

【0291】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、少なくとも1.28V_{RHE}の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.6V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.4V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.35V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.28~1.3V_{RHE}の範囲内である。

【0292】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、少なくとも1.33V_{RHE}の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.6V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.55V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.5V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.45V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.4V_{RHE}の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は1.33~1.35V_{RHE}の範囲内である。

【0293】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の

10

20

30

40

50

各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、少なくとも 1.38 V_{RHE} の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は 1.38 ~ 1.6 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.38 ~ 1.55 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.38 ~ 1.5 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.38 ~ 1.45 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.38 ~ 1.4 V_{RHE} の範囲内である。

【0294】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、少なくとも 1.43 V_{RHE} の標準酸化還元電位によって特徴付けられる。いくつかのそのような実施形態において、標準酸化還元電位は 1.43 ~ 1.6 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.43 ~ 1.55 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.43 ~ 1.5 V_{RHE} の範囲内である。いくつかの実施形態において、標準酸化還元電位は 1.43 ~ 1.45 V_{RHE} の範囲内である。

【0295】

いかなる特定の理論にもとらわれず、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極における少なくとも 1.23 V、例えば 1.23 ~ 1.6 V_{RHE} の範囲内の標準酸化還元電位は、（例えば少なくとも 1.23 V の第 1 電圧の印加と組み合わせて）、（例えば第 2 電圧の印加によってではなく）分子状酸素の生成によってレドックス活性電極の還元がもたらされる実施形態に適していると考えられる、というのも、電極の同時の（上記酸化還元電位によって特徴付けられる）還元と（少なくとも 1.23 V_{RHE} の標準酸化還元電位によって特徴付けられる）分子状酸素を形成する水の反応とが、システムへのエネルギーの印加を必要とすることなくもたらされ得、かつ場合によって発熱性になり得るからである。さらに、酸化状態の相対的安定性は、酸化還元電位と（例えば本明細書に記載の酸化還元電位範囲による）1.23 V_{RHE} との差が比較的小さいことに関連している可能性があると考えられる。

【0296】

さらに、（例えば 0.05 ~ 2.0 V の範囲内の第 1 電圧の印加と組み合わせて）レドックス活性電極における 0 ~ 1.6 V_{RHE} の範囲内の標準酸化還元電位は、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによれば、（本明細書に記載の各実施形態のいずれかに従って）第 1 電圧および第 2 電圧を印加する実施形態に適し得ると考えられる。

【0297】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極が可逆的に酸化および還元を受ける容量（例えば充電容量）は、レドックス活性電極の容量に関する本明細書に記載のいずれかの実施形態によるものである。

【0298】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、可逆的に酸化および還元を受ける物質を含む。いくつかの実施形態において、そのような物質は、遷移金属（場合により、Ni、Cu、Zn および / または Cd）および / または p ブロック元素からの金属（場合により、Pb および / または Sn）を含む。

【0299】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の各実施形態のいずれかによるレドックス活性電極は、導電体（導電性材料）を含む母材を（そのような母材に関して本明細書に記載される実施形態のいずれかに従って）含む。

【0300】

この態様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態では、本明細書に記載の方法および / またはシステムにおいて（1つ以上の）レドックス活性電極を使用する前に、レドックス活性電極に対して充放電の活性化サイクルを（本明細書に記載の各実施形態のい

10

20

30

40

50

ずれかに従って) 行う。

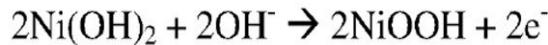
【0301】

この態様によるいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極におけるニッケルに関する本明細書に記載の各実施形態のいづれかに従って、ニッケルを例えば Ni(OH)_2 および / またはニッケルオキシ水酸化物の形態で含む。

【0302】

レドックス活性電極における Ni(OH)_2 の可逆的な酸化は、場合により、式 :

【化7】



10

で表され得る。

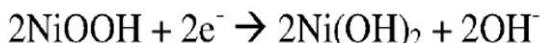
【0303】

そのような反応によって消費される水酸化物イオンは、例えば、作用電極において生じた水酸化物イオンであり得る。

【0304】

レドックス活性電極における NiOOH の可逆的な還元は、場合により、式 :

【化8】



20

で表され得る。

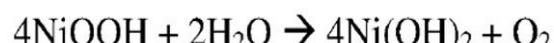
【0305】

そのような反応によって生じる水酸化物イオンは、例えば、作用電極において酸化され得る。

【0306】

あるいは、またはさらに、レドックス活性電極における NiOOH の可逆的な還元(例えば、熱刺激に際して刺激された還元)は、場合により、式 :

【化9】



30

で表され得る。

【0307】

この態様によるいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、作用電極は、(例えば本明細書に記載の第1作用電極に関する各実施形態のいづれかによる)水素発生反応が起こるカソードに適する任意の材料からなる。

【0308】

本発明のいくつかの実施形態による $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 系レドックス活性電極を含むシステム、ならびにその酸化反応および還元反応を、(レドックス活性電極の酸化を描写する)図20Aおよび(レドックス活性電極の還元を描写する)図20Bに描写する。

40

【0309】

この態様によるいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、作用電極は、例えば本明細書に記載の第1作用電極に関する各実施形態のいづれかに従って(例えばアルカリ条件下で)水素発生反応が起こるカソードおよび / または酸素発生反応が起こるアノードに適する、任意の材料からなる。そのような作用電極は、例えば、本明細書に記載の各実施形態のいづれかに従って第2電圧を印加する際に作用電極において酸素発生反応がもたらされる実施形態で使用され得る。

【0310】

この態様によるいづれかの実施形態のいくつかの実施形態において、作用電極は、炭素、1つ以上の光活性材料(例えば光カソード材料)、および / または(例えば、本明細書

50

に記載の第1作用電極に関する各実施形態のいずれかによる)1つ以上の金属、ならびに場合により(本明細書に記載の各実施形態のいずれかによる)カソード反応および/またはアノード反応の触媒として作用する少なくとも1つのさらなる物質を含む。

【0311】

光カソード材料を含む作用電極に関するいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、酸素発生は、作用電極においてではなく(例えば、熱刺激に際して)レドックス活性電極においてもたらされる。

【0312】

この様によるいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、作用電極は、2.0V_{RHE}以下の(本明細書において定義される)OER(酸素発生反応)動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.9V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.8V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.7V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.6V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.55V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.5V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.45V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.4V_{RHE}以下である。いくつかの実施形態において、OER動的電位は1.35V_{RHE}以下である。上記の実施形態のうちのいくつかにおいて、OERは作用電極においてもたらされる。

10

20

【0313】

本明細書に記載のいずれかの実施形態のいくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位(例えば標準酸化還元電位)よりも少なくとも0.05V高いOER(酸素発生反応)動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位よりも少なくとも0.1V高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位よりも少なくとも0.15V高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位よりも少なくとも0.2V高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位よりも少なくとも0.25V高いOER動的電位によって特徴付けられる。いくつかの実施形態において、レドックス活性電極は、レドックス活性電極の可逆的な酸化に関連する酸化還元電位よりも少なくとも0.3V高いOER動的電位によって特徴付けられる。

30

【0314】

この出願から満期へと向かう特許期間の間に、関連性のある多くのレドックス活性電極およびその中に含むのに適するレドックス活性材料、HER電極、OER電極、ならびにその他の電気化学セル構成要素が開発されることが予想され、「レドックス活性電極」、「作用電極」などの用語は、全てのそのような新規技術を先駆的に包含することを意図するものである。

40

【0315】

本明細書において用いられる用語「約」は、±10%を指し、いくつかの実施形態では±5%を指す。

【0316】

用語「含む」、「含んでいる」、「包含する」、「包含している」、「有している」およびそれらの活用形は、「限定はしないが含む」ことを意味する。

【0317】

用語「から構成される」は、「限定はしないが含む」ことを意味する。

【0318】

50

用語「から本質的に構成される」は、組成物、方法または構造体はさらなる原料、ステップおよび／または部品を含み得るがそれは、さらなる原料、ステップおよび／または部品が特許請求の範囲に記載の組成物、方法または構造体の基本的かつ新規な特性を実質的に変化させない場合に限る、ということを意味する。

【0319】

本明細書で用いる単数形「1つ」、「一」および「その」は、複数形への言及を（そうでないことが文脈から明らかに示されているのでない限り）含む。例えば、用語「化合物」または「少なくとも1つの化合物」は、混合物を含めた複数の化合物を包含し得る。

【0320】

本出願の全体を通して本発明の様々な実施形態は範囲形式で示され得る。範囲形式での記載は、単に便宜および簡潔さのためのものであり、本発明の範囲に対する固定的な限定として解釈すべきでないことを理解されたい。したがって、範囲の記載は、可能な全ての小範囲およびその範囲内の個別の数値を具体的に開示したものと見なされるべきである。例えば、1～6などの範囲の記載は、1～3、1～4、1～5、2～4、2～6、3～6などの小範囲、ならびにその範囲内の個別の数値、例えば1、2、3、4、5および6を具体的に開示したものと見なされるべきである。これは範囲の広さに拘らず当てはまる。

10

【0321】

本明細書において数値範囲が示される場合はいつでも、表示範囲内の任意の引用数字（分数または整数）を包含することを意味している。第1指示数と第2指示数との「間の範囲内の／範囲内にある」という語句および、第1指示数「から」第2指示数「までの範囲内の／範囲内にある」という語句は、本明細書において互換的に用いられ、第1指示数および第2指示数ならびにそれらの間の全ての分数および整数を含むことを意味している。

20

【0322】

本明細書で用いる用語「方法」は、化学、薬理学、生物学、生物化学および医学の分野の専門家に既知であるかまたは彼らによって容易に既知の様式、手段、技術および手順から開発される様式、手段、技術および手順を非限定的に含めた、所与の作業を遂行するための様式、手段、技術および手順を指す。

【0323】

明瞭さのために別個の実施形態の文脈において記載された本発明の特定の特徴は、組み合わせて单一の実施形態において提供されてもよいということが理解される。逆に、簡潔さのために单一の実施形態の文脈において記載された本発明の様々な特徴は、単独もしくは任意の適切な小結合で、または適切となるように、記載された本発明のその他の任意の実施形態において提供されてもよい。様々な実施形態の文脈において記載された特定の特徴は、それらの要素がないと実施形態が機能しないというわけでない限り、それらの実施形態の必須の特徴として見なされるべきではない。

30

【0324】

上に詳述され、添付の特許請求の範囲に記載される、本発明の様々な実施形態および態様は、以下の実施例において実験に基づく支持がなされる。

【実施例】

【0325】

これより以下の実施例に言及するが、それは上記の記載と併せて本発明のいくつかの実施例を非限定的に例示するものである。

40

【実施例1】

【0326】

水酸化ニッケル電極の作製

最適化された比率 [Freitas, M. (2001) Journal of Power Sources, 93 (1), pp. 163-173] に従って52重量%のNi(OH)₂、21重量%の黒鉛および27重量%のLDPEを使用してNi(OH)₂混合物を作製した。

【0327】

50

以下のとおりに Ni(OH)_2 混合物を発泡ニッケルに貼り付けて熱プレスすることにより、図3に示す水酸化ニッケル [Ni(OH)_2] 電極を作製した。

【0328】

乾燥混合物に合計25重量%の水を添加し、湿性混合物を、予め洗浄しておいた厚み1.6mmの発泡ニッケルの両側に配置した。型板およびペーストを真空中で3時間室温で乾燥させた。その後、電極を140℃で7分間、840kg·cm⁻²で熱プレスして、1.6mmの最終厚みにした。得られた電極の全体面積は3.75cm²であった。

【0329】

混合物の貼り付けに先立って耐熱テープをマスキングのために使用し、プロセスの最後に取り除いて、電極を電気回路に接続するための純ニッケル表面を残した。

10

【0330】

得られた電極の写真を図3に示す。

【0331】

作製した電極のXRD測定によって $-\text{Ni(OH)}_2$ 粉末の存在が確認された。XRDデータの例示的なセットを図4に示す。

【0332】

熱プレス後、外部ペースト層が発泡ニッケルマトリックスの外側に留まった。前処理として、この不安定な外層を(剥離によって)機械的に除去した。この電極に反復的な正および負の電流を印加することによって電極をアルカリ溶液中で電気化学的にサイクルさせると、この層のさらなる自己除去が起こった。この前処理手順の後、外層は比較的安定に留まった。

20

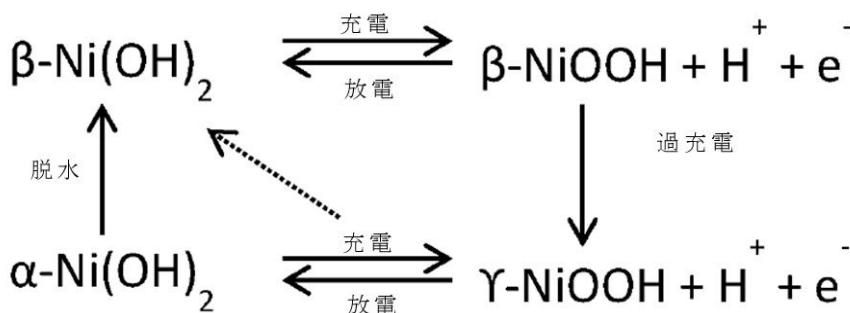
【実施例2】

【0333】

水酸化ニッケル [Ni(OH)_2] からニッケルオキシ水酸化物 [NiOOH] への活性化および電気化学的変換

上に記述したように、 $-\text{Ni(OH)}_2$ および $-\text{NiOOH}$ のレドックス反応については下記の一般反応スキームが提案されている。

【化10】



【0334】

$-\text{Ni(OH)}_2$ から $-\text{NiOOH}$ への変換は一般には可逆的であると考えられる。IUPAC [IUPAC 'Selected Constants', G. Charlot, Butterworths編集、ロンドン(1971)p.34]によれば、 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 対の形式電位 E_0 は Hg/HgO/1M KOH に対して0.42Vである。他の研究者ら [Barnardら(1980)Journal of Applied Electrochemistry, 10(1), pp. 109-125] は、「活性化」および「不活性化」された相の対についての E_0 の値が、電解質濃度に依存して Hg/HgO/1M KOH に対して0.443~0.470Vの範囲内にあることを見出した。

40

【0335】

当該技術分野では、 $-\text{Ni(OH)}_2$ の過充電が $-\text{NiOOH}$ からの $-\text{NiOOH}$ の形成およびそれに続く電極の不活性化をもたらし得るという報告がある。例えば、S

50

unら(2007) Chinese Journal of Chemical Engineering、15(2)、pp. 262-267; Snookら(2007) Journal of power sources、168(2)、pp. 513-521; Oshitanら(1986) Journal of Applied Electrochemistry、16(3)、pp. 403-412; およびProvazirら(2001) Journal of power sources、102(1)、pp. 224-232を参照されたい。

【0336】

Oshitanら(1986)は、75%の充電容量までは充電するにつれて電極の厚みが減少するものの、容量が75%を上回ると電極厚みが増加して電極が膨張し始め、寄生反応 - NiOOH - NiOOHがおよそ75%の充電で始まることを指し示している、ということを報告した。

【0337】

上記報告に基づき、本発明者らは、過充電による - NiOOH形成が防止されれば、作製した - Ni(OH)₂電極を - Ni(OH)₂と - NiOOHとの間で電気化学的にサイクルさせることができると想定した。それゆえ、過充電を回避するために特別の注意を払い、全ての電極の充電を最大充電容量の37.5% (0.5 × 75%) に制限した。

【0338】

1MのNaOH電解液中で参照電極(REF)としての飽和Ag/AgCl電極と対極としてのPt電極(1cm × 1cmのPtシート)とを使用して3電極型セルにおいてNi(OH)₂電極を作用電極(WORKING)として接続することにより、単一セル型システムを組み立てた。Ni(OH)₂電極を - Ni(OH)₂ - NiOOHの間で電気化学的にサイクルさせた。セルの充電配置および放電配置を図5Aおよび5Bにそれぞれ描写する。

【0339】

電極を、±5mAの定電流の下で一連の短い(10分の)充放電サイクルに供し、それは、見積もった37.5%の充電容量の範囲内に十分に入っていた。外側の電極層は、ほぼ完全に自己除去された。その後、活物質の単位重量あたりの最大充電容量を見積もるために電極を蒸留水で洗浄し、40℃で真空乾燥させて重さを量った。

【0340】

Ni原子1つあたり0.9e⁻の充電効率[Fierroら(2001)、上記および国際公開第2000/014818号]を仮定すれば電極の最大充電容量を下記のとおりに計算することができる。

【数1】

$$i. \quad M_{\text{Ni(OH)}_2}(g) \cong (M_{\text{電極}}(g) - M_{\text{発泡Ni}}(g)) \times 0.52$$

$$ii. \quad Q = \frac{M_{\text{Ni(OH)}_2}(g)}{92.7 \left(\frac{g}{mol} \right)} \times 6.022 \times 10^{23} \left(\frac{molec}{mol} \right) \times 0.9 \left(\frac{e}{molec} \right) \times 1.602 \times 10^{-19} \left(\frac{C}{e} \right)$$

$$iii. \quad Q_{\text{最大、理論}} = 0.75 \times Q$$

$$iv. \quad Q_{\text{最大、実際}} = 0.5 \times Q_{\text{最大、理論}} = 0.375 \times Q$$

【0341】

この計算は、発泡ニッケルの中のペースト組成物が均質であるという仮定に基づいている。

10

20

30

40

50

【0342】

本明細書において記載されるように作製および使用される2つの $- \text{Ni(OH)}_2$ 電極の最大充電容量は、一方の電極について $5(\text{mA}) \times 8.4$ (時間)、もう一方の電極について $5(\text{mA}) \times 6.9$ (時間)と計算された。

【0343】

最小値をもとにすると37.5%は $5(\text{mA}) \times 2.5$ (時間)であり、この充電容量を次の段階の実験のために用いた。したがって、以下の全ての実験は、充電時に5mAで2.5時間を超えずに行った。

【0344】

図5A～Bに描寫される3電極型単一セル構成における $- \text{Ni(OH)}_2$ 電極をそれぞれ、5mAで2.5時間これらの電極を充電してその後に逆の電流で同じ時間放電するという活性化サイクルに10回供した。得られたデータを図6に示す。図7に示すように、これらの条件下で放電容量は、放電容量85%の平坦域に達するまでサイクルの度に増加した。活性化段階は、一方の電極が、大部分において $- \text{Ni(OH)}_2$ から構成されるその放電型であり、もう一方の電極が、およそ40%の $- \text{NiOOH}$ から構成されるその充電型である状態で、終了した。

10

【0345】

便宜上、充電した電極および放電した電極をそれぞれ「 NiOOH 」電極および「 Ni(OH)_2 」電極と呼ぶ。

【実施例3】

20

【0346】

2セルでの水電解

各セル内に1つのPtシート電極($1\text{cm} \times 1\text{cm}$)と1つの $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ 電極とを収容した2セル型システムを組み立てた。Pt電極を2セル配置で「VersaSTAT3」ポテンショスタット/ガルバノスタットに接続し、外部金属線を介して $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ 電極を互いにに対して接続した。セル内の電解質は1Mの NaOH とした。システムならびにその酸化反応および還元反応を図8に模式的に示す。最初のシステム配置を図9Aに模式的に示す。提案される機構は上記のスキーム1の等式で表される。

【0347】

30

5mAの電流で電流測定を行った。WEとCEとの間の初期電位差(電圧)は2Vであり、それは、 NiOOH 電極の完全放電を示す急な電圧上昇に至るまで徐々に上昇した。電圧が3Vに達したときに測定を停止した。この測定を本明細書では「ステップ1」と呼ぶ。

【0348】

次の電気分解ステップのために、2つの配置を下記のとおりに試験した。

【0349】

A)電流方向の逆転: WEとCEとの間の電位差が3Vに達した時に、図9Bに模式的に示すように、電極の位置を変えることなく電流方向を逆転させた。電流方向を逆転させた時点で初期電位差は-2Vとなり、それは、-3Vで停止させる急低下に至るまで徐々に低下した。 Ni(OH)_2 電極および NiOOH 電極をこれらの初期組成に変換し戻して完全なサイクルを構成させた。電位差が-3Vに達した時に電流方向を再び逆転させ、その後は同様に行った。全部で20回の逐次的電流逆転ステップ(10サイクル)を行った。時間の関数として記録した電圧を図10に示す。

40

【0350】

各逐次的ステップの放電容量は、前のステップで導入して充電値に対して計算した。そのデータを図11に示す。逐次的電流逆転ステップの度に、放電容量は前のステップに比べて0～5%低下した。全体として放電容量は10サイクルの後に32%低下した。

【0351】

B)電極位置の逆転: WEとCEとの間の電位差が3Vに達した時に、図9Cに模式的

50

に示すように $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 電極の位置を逆転させた。放電した電極を、充電した電極の代わりに配置し、その逆も同様にした。同じ電流および電流方向を適用して電位差を 3 V に達するまで測定した。この時点で電極位置を再び逆転させた。得られたデータを図 12 に示す。

【0352】

図 13 は、2つの配置の 10 サイクルについての規格化ステップ時間 (t_i / t_1 、 i はステップ数) を示す。規格化ステップ時間の結果は上記の 2 つの配置間で 6 % の最大誤差を有して非常に似通っている。ガス気泡が Pt 電極上に形成されて速やかに漏れ出ているのが明確に観察され、水素発生反応および酸素発生反応を指し示していた。

【0353】

第 1 サイクルの間に、 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 反応同士の電位差 (「V」と呼ぶ) を測定した。得られたデータを図 14 に示す。 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 反応同士の電位差は測定の最初の 110 分で 0.226 V 増大し、その後に電位差の急速な増大が観察された。電位の急速な増大は、 NiOOH 電極の完全放電に起因している。電位差は、2 セル配置において電気分解反応を進行させるために供給しなければならない過電位 (電圧) として見なされる。

【0354】

全体として、本明細書に示すデータは、2つのセルの間に塩橋による連結を有さずにお一方のセルで HER が起こりもう一方のセルで OER が起こる 2 つの別個のセルを有するシステムを使用して、水分解を行うことができる、ということを実証する。

【0355】

プロセスは、- Ni(OH)_2 - NiOOH の間での可逆反応に基づいている。一方のセルでは Pt 電極上で水酸化物イオンと共に水素が生じる。これらのイオンは、今度は同じセル内に配置されたに Ni(OH)_2 電極によって取り込まれ、 Ni(OH)_2 が NiOOH へと変換されて電子を放出する。電子は金属線を通って、第 2 セル内に配置された NiOOH 電極へと移動する。第 2 セルでは、水酸化物イオンを生成するプロセスにおいて NiOOH が Ni(OH)_2 へと変換される。これらのイオンは、同じセル内の Pt 電極上で起こる酸素発生反応に取り込まれる。2つの Pt 電極は直流電源に接続されて電気回路網を閉じている。

【0356】

このプロセスは、標準的な単一セル内での水電解と同程度の外部電圧を印加する間に成し遂げられる。本明細書に記載の単一セル型システムでは 2 ~ 2.2 ボルトの電位が測定されたので、本明細書に記載の 2 セル型システムには 2 ~ 2.6 の範囲内の電位を印加する。過電位は、 Ni(OH)_2 が 1.45 V_{RHE} で NiOOH に変換され、その一方で NiOOH が平均して 1.35 V_{RHE} で放電するように、 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 反応を進行させるのに役立つ。

【実施例 4】

【0357】

ヘマタイト光アノードを使用した水電解

単一光電気化学 (PEC) セルを有するシステムを本明細書に記載の 2 セル型システムと比較すべく実験を計画した。暗条件下および太陽光刺激装置を使用する明条件下で 0.5 ~ 1.9 V の線形走査測定を 2 電極配置で行った。

【0358】

単一セル型システムでは、[Dotanら(2013) Nature materials 12(2)、pp. 158 - 164] に記載されているように FTO 被覆ガラス基材上へのパルスレーザー堆積によって作製したヘマタイト光アノードを 2 電極 (2E) 配置で Pt 対極 (CE) に接続した。

【0359】

2 セル型システムでは、一方のセルは、ヘマタイト光アノードと 5 (mA) × 2.5 (時間) で予備充電した $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ 電極とを収容していた。もう一方のセ

10

20

30

40

50

ルは、Pt電極と完全放電させたNi(OH)₂ / NiOOH電極とを収容していた。2E測定において、ヘマタイト電極およびPt電極をそれぞれWEおよびCEとして接続した。これらの測定で得られたデータを図15に示す。示されているように、I対Vのデータは1セル型システムと2セル型システムとでほぼ同一である。わずかな差異は、システム間での幾何学配置の違いに起因している可能性がある。

【0360】

2セル型システムにおいてクロノポテンシオメトリー測定を、交互の明条件 / 暗条件において300秒間1.6Vで行った。得られたデータを図16に示す。

【0361】

例となるそのようなシステムの写真を図17A～Cに示す。図17Aは、図1に示した一般スキームに従うシステムを示しており、セル(1)は、図1中の容器60に相当し、作用電極58としてのヘマタイト光アノード(3)と、作用電極18としてのPt電極(6)とレドックス活性電極16としてのNi(OH)₂ / NiOOH電極(7)とを収容した(容器20に相当する)セル(2)に(導体50に相当する)線(5)を介して接続されたレドックス活性電極56としてのNi(OH)₂ / NiOOH電極(4)とを収容している。

【0362】

図18および19に示すように、水素発生反応および酸素発生反応を指し示して2セル型システム内のWE上およびCE上に気泡が現れた。

(実施例5)

【0363】

別個の水素発生モードと酸素発生モードとを有する単一セルでの水電解

1MのNaOHに浸したニッケル酸化物 / 水酸化物電極を有し図20A中に模式的に示される初期システム配置を有する単一セル型システムを組み立てた。

【0364】

1.45V_{RHE}のバイアスを45分間印加することによって水素が目に見えて生じた。しかし、電極内のニッケルがニッケルオキシ水酸化物へと変換されるにつれて反応は衰え、目に見える水素ガス気泡形成および(分子状水素形成に比例する)電流が減少した。

【0365】

図21に示すように、(電位降下なしで)ニッケル酸化物 / 水酸化物電極を一時的に取り外すことによってもたらされる5分間の中止は、クロノアンペロメトリー測定により決定される電流の部分的保存をもたらし、電流の部分的保存および水素生成は、ニッケル酸化物 / 水酸化物電極を高温(60)の1MのNaOHに浸したときに大幅に大きくなつた。

【0366】

さらに、ニッケル酸化物 / 水酸化物電極を高温の1MのNaOHに浸したとき、気泡形成が明瞭に視認された。

【0367】

全ての測定は、(OCP測定によって検証される)ニッケル酸化物 / 水酸化物電極の酸化還元電位を1.35V_{RHE}に調節して安定させた後に行われた。

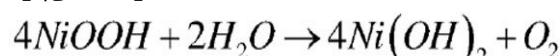
【0368】

これらの結果は、図20Bに模式的に示すように、ニッケルオキシ水酸化物が不安定であり、分解して水酸化ニッケルを再生させつつ酸素を放出する、ということを指し示す。

【0369】

再生化学反応：

【化11】



は、一連の2つの電気化学反応：

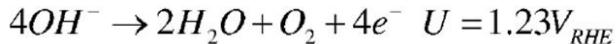
10

20

30

40

【化12】



として見なすことができる。

【0370】

これは、電子がニッケルオキシ水酸化物および水と反応して水酸化ニッケルおよび水酸化物イオンを形成し、このイオンが反応して水および酸素を形成し、その一方で電子を戻し与えて反応を継続させる、ということを意味する。そうすることで、反応が自発的反応となるように系はその自由エネルギーを1電子あたり120m eV(それはまた1分子あたり120m eVを意味する)減少させる。

【0371】

上記の結果はさらに、電解液温度を適度に上昇させることによって再生反応の速度が大幅に増加することを示唆する。

【実施例5】

【0372】

別個の水素発生モードと酸素発生モードとを有する大型化単一セルでの水電解
大型化した熱電気化学的電解装置の例示的な見取り図を図22Aおよび22Bに示す。

【0373】

熱電気化学的電解装置は、水および電気を消費し、圧縮された水素および酸素を発生させる。作動原理は、上記実施例5で記述したような図20Aおよび20Bで描写されるものに対応する。

【0374】

電解装置は、主容器(場合により、円筒)から作られており、それは、図22Aに描写するように排気管および2つの電解液タンク(高温および低温)に連結されている。主容器の内部には、図22Bにより詳しく描写される活性電極を運搬するピストンがある。

【0375】

電解装置は下記の4つのステップに従って作動する:

1) 電気化学的水素発生: (約1.5Vの)電圧を水素発生電極とニッケル酸化物/水酸化物電極との間に印加する。水素が発生し、チャンバ内の圧力が増大する。チャンバ圧は、チャンバ容積を変化させることによって(ピストンの高さを変えることによって)制御される。このステップは、ニッケル酸化物/水酸化物電極のかなりの部分がニッケルオキシ水酸化物へと変換されるまで継続する。

2) 水素の圧縮および排気: ピストンを上げることにより、水素をさらに圧縮して排気として過圧水素タンク内へ放出する。そうする間に、低温の電解液もまた排出物として低温電解液タンクへと放出する。

3) 酸素の化学的発生および排気: ピストンを下げつつ高温電解液タンクから高温の電解液をチャンバ内に送り込む。高温の電解液は、ニッケル酸化物/水酸化物電極における再生反応を加速させる。反応を遅らせる酸素圧の上昇を防ぐために、必要に応じて酸素を排気として酸素タンク内または環境中へと放出する。(プロセスの間に冷える可能性がある)電解液の交換、および酸素の排気は、場合により、必要に応じてピストンを上下させることによって行われ得る。このプロセスは、ニッケル酸化物/水酸化物電極のかなりの部分が水酸化ニッケルへと変換されるまで継続する。

4) 次のサイクルのための準備: ピストンを上げることにより、残存する酸素を排気として放出する。そうする間に、高温の電解液もまた排出物として高温電解液タンクへと放出する。その後、ステップ1~4のさらなるサイクルのためにシステムを準備するように、ピストンを下げつつ低温電解液タンクから低温の電解液をチャンバ内に送り込む。

【0376】

本発明をその特定の実施形態と関連付けて記載してきたが、当業者にとって多くの代替策、改変および変形が明らかであろうことは明白である。したがって、添付の特許請求の

10

20

30

40

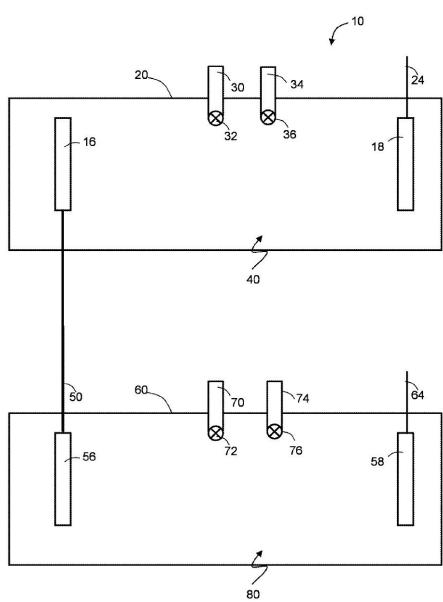
50

範囲の精神および広い範囲の内に入る全てのそのような代替策、改変および変形を包含する意図される。

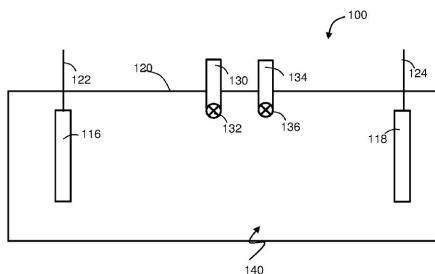
【0377】

本明細書において言及した全ての刊行物、特許および特許出願は、あたかも各個別の刊行物、特許または特許出願を具体的かつ個別に示して参照により本明細書に組み込んだのと同じ程度に、本明細書においてその全体が参照により明細書中に組み込まれる。さらに、この出願におけるいかなる参考文献の引用または特定も、本発明にそのような参考文献が先行技術として利用可能であるとの承認として解釈されるべきでない。見出し項目を使用している限り、それらは必ずしも限定的であると解釈されるべきでない。

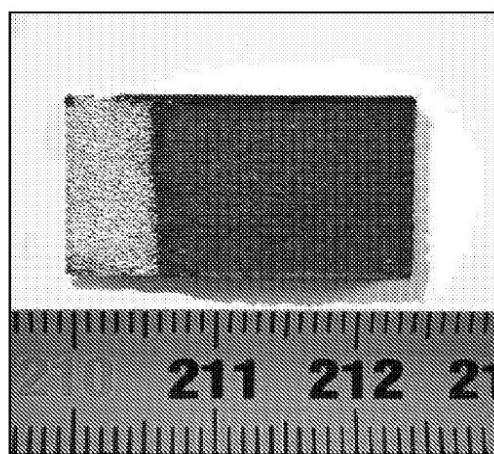
【図1】



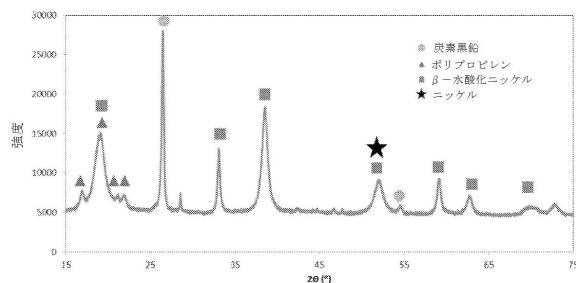
【図2】



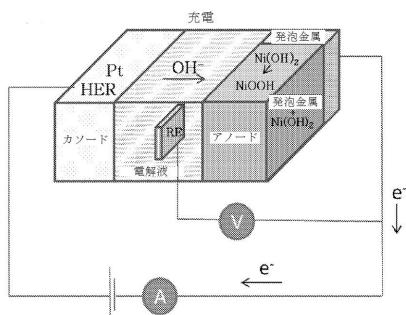
【図3】



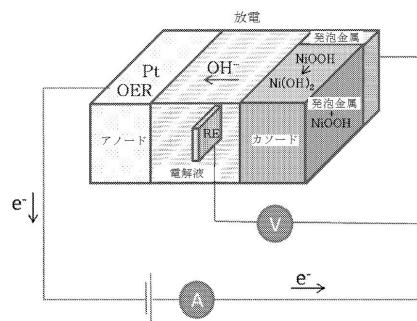
【図4】



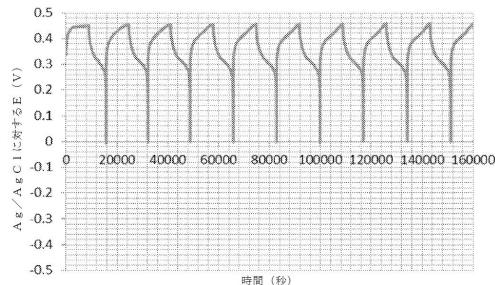
【図5 A】



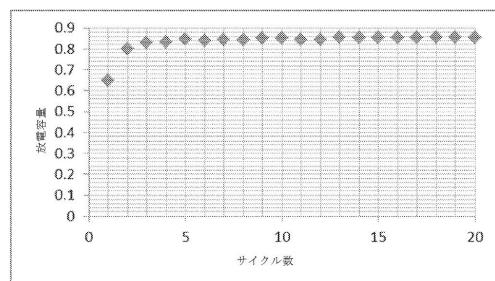
【図5 B】



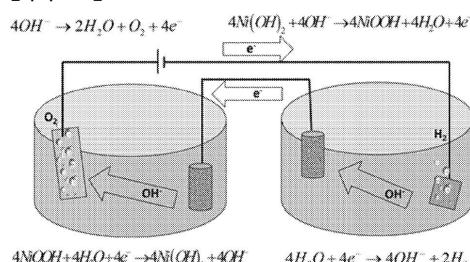
【図6】



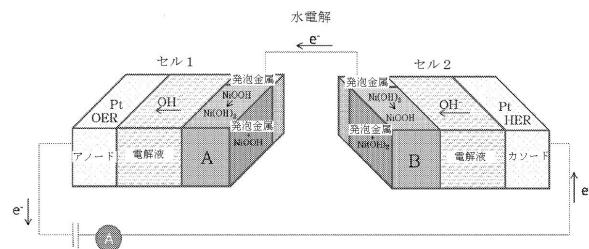
【図7】



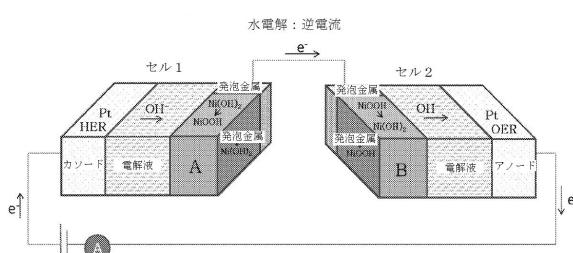
【図8】



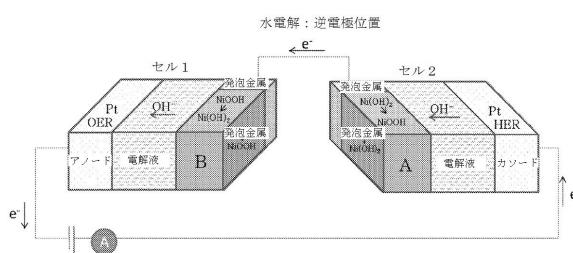
【図9 A】



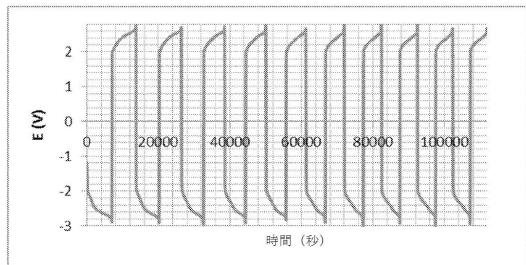
【図9 B】



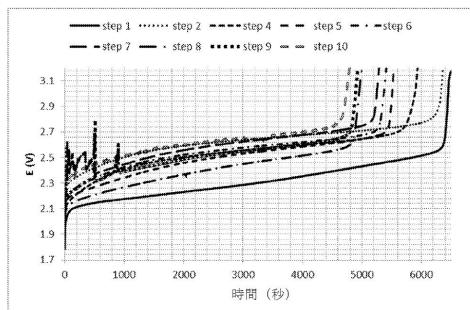
【図9 C】



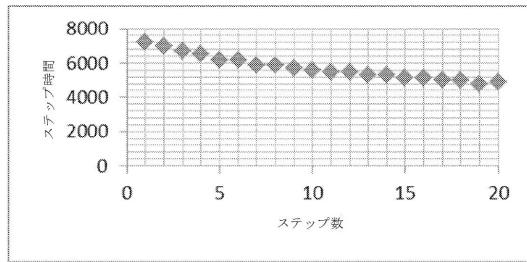
【図10】



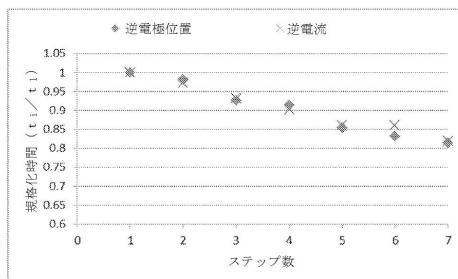
【図12】



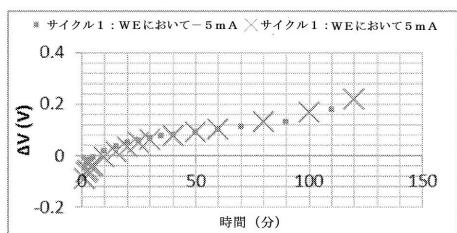
【図11】



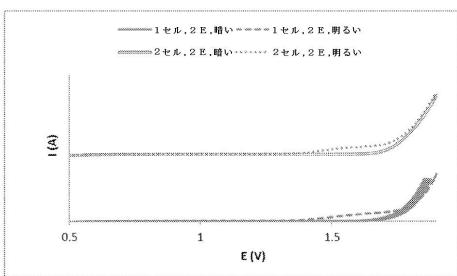
【図13】



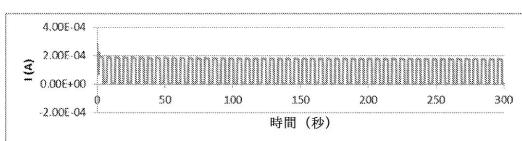
【図14】



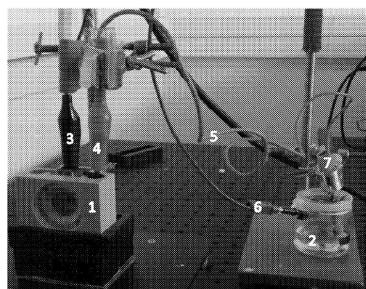
【図15】



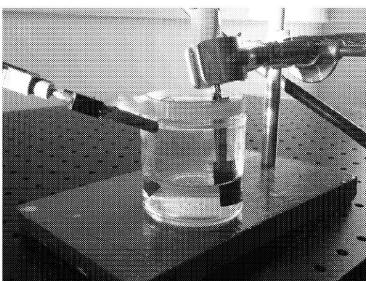
【図16】



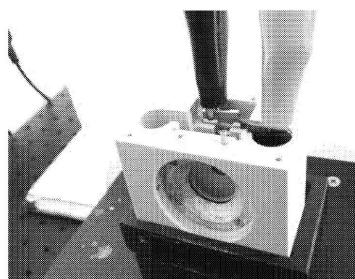
【図17A】



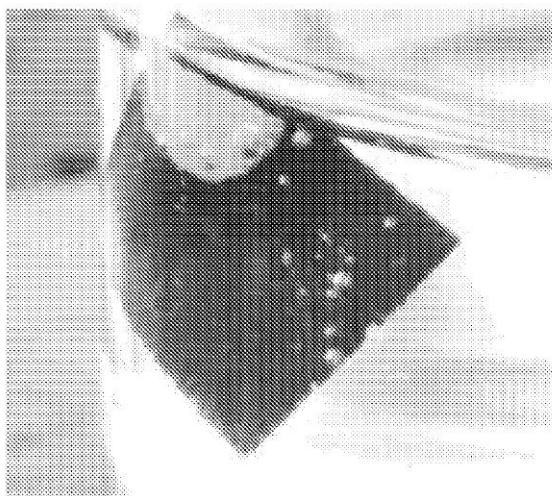
【図17B】



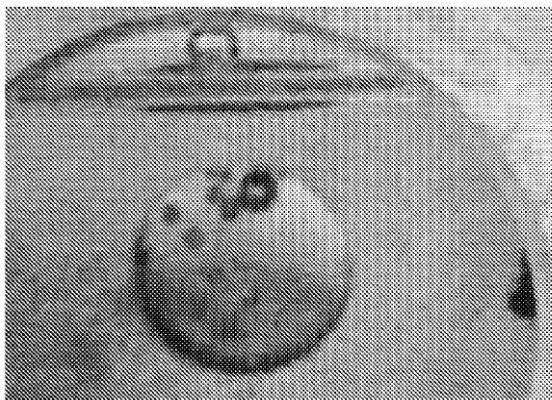
【図 17 C】



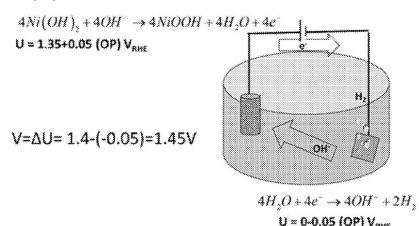
【図 18】



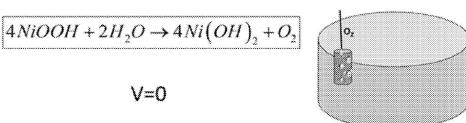
【図 19】



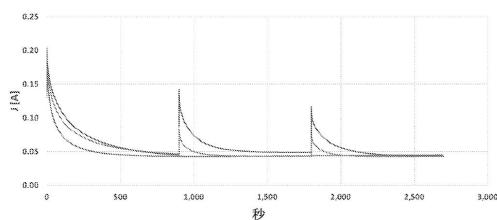
【図 20 A】



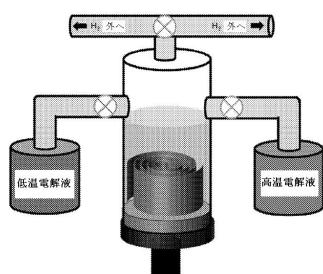
【図 20 B】



【図 21】

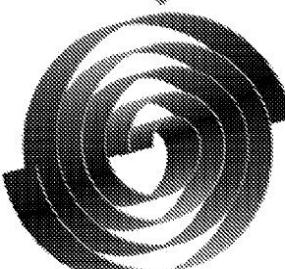


【図 22 A】



【図 22 B】

ニッケル酸化物／
水酸化物電極



水素電極

フロントページの続き

(72)発明者 シター , ジェナディー

イスラエル国 3681204 ネシェル ハシクマ ストリート 4 / 24

(72)発明者 ランドマン , アヴィガイル

イスラエル国 3224008 ハイファ タベンキン ストリート 12 / 6

(72)発明者 ドタン , ヘン

イスラエル国 4285500 モシャヴ オーレッシュ ノフ サドット ストリート 21

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0101740 (US, A1)

米国特許出願公開第2005/0126924 (US, A1)

米国特許第03216919 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 25 B 1 / 00 - 15 / 08