

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-536766

(P2018-536766A)

(43) 公表日 平成30年12月13日(2018.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 15/02 (2006.01)	C 2 5 B 15/02 3 0 2	4 K O 1 1
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 A	4 K O 2 1
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 A	
C 2 5 B 11/08 (2006.01)	C 2 5 B 11/08 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2018-529596 (P2018-529596)	(71) 出願人	516031336
(86) (22) 出願日	平成28年12月14日 (2016.12.14)		アクアハイドレックス プロプライエタリ
(85) 翻訳文提出日	平成30年8月7日 (2018.8.7)		ー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/AU2016/051231		AQUAHYDREX PTY LTD
(87) 国際公開番号	W02017/100842		オーストラリア, ニューサウスウェール
(87) 国際公開日	平成29年6月22日 (2017.6.22)		ズ 2500, ノース ウーロンゴン,
(31) 優先権主張番号	2015905154		モンタギュー ストリート 56
(32) 優先日	平成27年12月14日 (2015.12.14)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		弁理士 池田 成人
(31) 優先権主張番号	2015905155	(74) 代理人	100162352
(32) 優先日	平成27年12月14日 (2015.12.14)		弁理士 酒巻 順一郎
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	2015905156		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成27年12月14日 (2015.12.14)	(74) 代理人	100148596
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セルを効率的に動作させるための方法及びシステム

(57) 【要約】

電気化学セル及び使用又は動作方法が開示される。1つの態様において、電気化学セルの管理のための方法が開示され、この方法は、電気化学反応のための熱中性電圧を下回る又はその付近である動作電圧で電気化学セルを動作させることを含む。別の態様において、電気化学セルが開示され、電気化学セルは、複数の電極と、複数の電極間の電解質と、電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である電気化学セルの動作電圧で電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒とを備える。また、様々な触媒材料とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) との混合物を含む電気化学セルのための様々な触媒が開示される。

【選択図】 図3

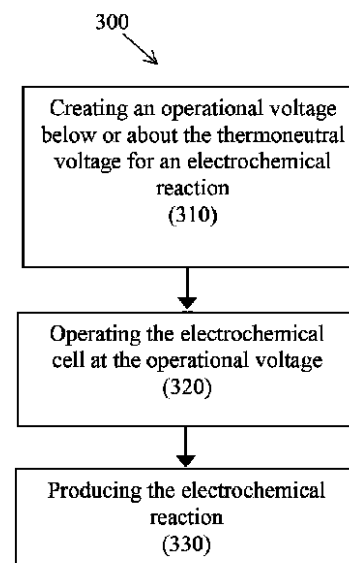


FIGURE 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の電極と前記複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法であって、

動作温度で電気化学反応のための熱中性電圧を下回る又はその付近である前記電気化学セルのための動作電圧を生じさせるステップと、

前記動作電圧及び前記動作温度で前記電気化学セルを動作させて、前記電気化学反応を生成するステップとを含み、

前記複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒が、前記動作電圧及び前記動作温度での前記電気化学反応を促進する、方法。

10

【請求項 2】

前記動作電圧が前記熱中性電圧を下回る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記動作電圧が前記熱中性電圧である又はその付近である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電気化学反応が吸熱電気化学反応であり、前記吸熱電気化学反応にヒータ又は発熱体から熱が印加される、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記電気化学反応が吸熱電気化学反応であり、電気抵抗加熱、上流若しくは下流の廃熱、別個のプロセスの無関係廃熱、及び／又は周囲空気の中の 1 つ又は複数から前記吸熱電気化学反応に熱が印加される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記電気化学セルの能動冷却がない、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

断熱が前記電気化学セルを覆う、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記電気化学セルが水電解槽であり、前記電気化学反応が水電解である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒が電極触媒水電解を促進する、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記触媒が前記複数の電極のうちの両方に適用される、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒が、水電解のために前記熱中性電圧を下回る前記動作電圧で水電解を促進する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記触媒が、貴金属、Pt 黒、炭素材料に担持される Pt、カーボンブラック上の Pt、炭素材料上の Pt/Pd、カーボンブラック上の Pt/Pd、 IrO_2 、 RuO_2 、及びそれらの組合せの群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記触媒が、ニッケル、ナノ粒子ニッケル、スポンジニッケル、ラネーニッケル、発泡ニッケル、ニッケル合金、 NiMo 、 NiFe 、 NiAl 、 NiCo 、 NiCoMo 、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、及びそれらの組合せの群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒が、スピネル、 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、 LiCo_2O_4 、及びそれらの組合せの群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒が、ペロブスカイト、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$

50

$\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、及びそれらの組合せの群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒が、鉄、鉄化合物、ナノ粒子鉄粉末、モリブデン化合物、 MoS_2 、コバルト、コバルト化合物、ナノ粒子コバルト粉末、マンガン、マンガン化合物、ナノ粒子マンガン粉末、及びそれらの組合せの群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記触媒が、乾燥時：

約 5 重量％～約 95 重量％の PTFE、

10

約 5 重量％～約 95 重量％の触媒材料（複数可）を含む、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記触媒が、乾燥時：

約 5 重量％～約 90 重量％の PTFE と、

約 5 重量％～約 90 重量％の被覆されていないカーボンブラックと、

約 5 重量％～約 90 重量％の触媒材料（複数可）とを含む、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記触媒が電流密度で熱を生成する、請求項 1～18 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 20】

電流密度が、前記電気化学セルを一定動作温度に又はその付近に維持するために変化される、請求項 1～19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記電流密度が波形で供給される、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記触媒が 50 mA/cm^2 以下の低電流密度で前記電気化学反応を促進する、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記低電流密度が：

40 mA/cm^2 以下、

30 mA/cm^2 以下、

25 mA/cm^2 以下、

20 mA/cm^2 以下、

18 mA/cm^2 以下、

16 mA/cm^2 以下、

14 mA/cm^2 以下、

13 mA/cm^2 以下、

10 mA/cm^2 以下、又は

5 mA/cm^2 以下である、請求項 22 に記載の方法。

30

40

【請求項 24】

前記電気化学セルの前記動作温度が 20°C 以上である、請求項 1～23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記電気化学セルの前記動作温度が：

30°C 以上、

40°C 以上、

50°C 以上、

60°C 以上、

70°C 以上、

50

80℃以上、
100℃以上、
150℃以上、
200℃以上、又は
400℃以上である、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記電気化学セルの前記電気効率が70%を超える、請求項1～25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

前記電気化学セルの前記電気効率が：

75%を超える、
80%を超える、
85%を超える、
87%を超える、
90%を超える、
93%を超える、
95%を超える、
97%を超える、
99%を超える、又は

99.9%を超える、請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記複数の電極間に配置されるイオン交換膜がない、請求項1～27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】

前記複数の電極間に配置される隔膜がない、請求項1～27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】

前記電解質が液体電解質又はゲル電解質である、請求項1～29のいずれか一項に記載の方法。

【請求項31】

前記電気化学反応から少なくとも1つのガスが生成され、前記複数の電極のうちのいずれで形成される前記少なくとも1つのガスに気泡が実質的にない、又は前記複数の電極のうちのいずれでも前記少なくとも1つのガスの気泡が形成されない、請求項1～30のいずれか一項に記載の方法。

【請求項32】

電気化学セルであって、
複数の電極と、

前記複数の電極間の電解質と、

前記電気化学セルの動作電圧で電気化学反応を促進するために前記複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒とを備え、

前記動作電圧が電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である、電気化学セル。

【請求項33】

前記動作電圧が前記熱中性電圧を下回る、請求項32に記載の電気化学セル。

【請求項34】

前記動作電圧が前記熱中性電圧である又はその付近である、請求項32に記載の電気化学セル。

【請求項35】

前記電気化学セルが水電解槽であり、前記電気化学反応が水電解である、請求項32～34のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

20

30

40

50

【請求項 36】

吸熱電気化学反応である前記電気化学反応に熱を印加するためにヒータ又は発熱体を含む、請求項 32～35 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 37】

前記ヒータ又は前記発熱体が電気抵抗加熱からの熱を印加する、請求項 36 に記載の電気化学セル。

【請求項 38】

前記電気抵抗加熱が、前記電解質に接触している 1 つ又は複数の電気部品で起こる、請求項 37 に記載の電気化学セル。

【請求項 39】

能動冷却システムがない、請求項 32～38 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 40】

前記電気化学セルを包む断熱を含む、請求項 32～39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 41】

前記複数の電極間に配置されるイオン交換膜がない、請求項 32～40 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 42】

前記複数の電極間に配置される隔膜がない、請求項 32～41 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 43】

前記電解質が液体電解質又はゲル電解質である、請求項 32～42 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 44】

前記電気化学反応から少なくとも 1 つのガスが生成され、前記複数の電極のうちのいずれで形成される前記少なくとも 1 つのガスに気泡が実質的にない、又は前記複数の電極のうちのいずれでも前記少なくとも 1 つのガスの気泡が形成されない、請求項 32～43 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 45】

複数の電極と前記複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルのための触媒であって、

貴金属、Pt 黒、炭素材料に担持される Pt、カーボンブラック上の Pt、炭素材料上の Pt/Pd、カーボンブラック上の Pt/Pd、 IrO_2 、 RuO_2 、ニッケル、ナノ粒子ニッケル、スポンジニッケル、ラネーニッケル、発泡ニッケル、ニッケル合金、NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、スピネル、 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、 LiCo_2O_4 、ペロブスカイト、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、鉄、鉄化合物、ナノ粒子鉄粉末、モリブデン化合物、 MoS_2 、コバルト、コバルト化合物、ナノ粒子コバルト粉末、マンガン、マンガン化合物、及びナノ粒子マンガン粉末

の群から選択される 1 つ又は複数の触媒材料と、

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と、の混合物を含み、

前記触媒が、前記電気化学反応のために前記熱中性電圧を下回る又はその付近である前記電気化学セルの動作電圧で電気化学反応を促進するために前記複数の電極のうちの少なくとも一つに適用されることができる、触媒。

【請求項 46】

前記触媒が、乾燥時、

約 5 重量%～約 95 重量%の PTFE と、

約 5 重量%～約 95 重量%の 1 つ又は複数の触媒材料とを含む、請求項 45 に記載の触媒。

10

20

30

40

50

【請求項 47】

前記触媒が、乾燥時、
約 5 重量%～約 90 重量%の P T F E と、
約 5 重量%～約 90 重量%の被覆されていないカーボンブラックと、
約 5 重量%～約 90 重量%の 1 つ又は複数の触媒材料とを含む、請求項 45 に記載の触媒。

【請求項 48】

前記触媒が前記複数の電極のうちの両方に適用される、請求項 45～47 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 49】

前記触媒が、水電解のために前記熱中性電圧を下回る前記動作電圧で水電解を促進する、請求項 45～48 のいずれか一項に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[001]本発明は、気液界面を伴う電気化学セルの効率的な又は改善された動作に関し、詳細には、排他的ではなく、1 つ又は複数の気液界面での総括反応を促進する気液電気化学セルの効率的な又は改善された動作に関する。

【背景技術】

【0002】

[002]多数の電気化学セルが液気又は気液変換を促進する。気液界面を伴うため、そのような変換は典型的にエネルギー非効率的である。すなわち、そのような変換は典型的に本質的にエネルギーを浪費する。エネルギー非効率性は、触媒、導体及び電解質で起こる基礎プロセスに最もしばしば由来する。

【0003】

[003]例えば、多くの電気化学的液気変換が液体電解質溶液におけるガス気泡の形成又は存在を伴う。したがって、塩素アルカリプロセスで使用される電気化学セルは、アノード及びカソードで、それぞれ、気泡の形態の塩素ガス及び水素ガスを典型的に発生させる。電気化学セルにおける気泡は、セルにおける化学的変換を行うために必要とされる電気エネルギーを増す影響を一般に有する。これは以下を含む影響から生じる：

(1) 気泡形成：気泡を生じさせるためには、電極表面に直に隣り合う液体電解質における過飽和ガスが結合して小気泡を形成しなければならない。気泡は大きい内圧（「ラプラス」圧として知られている）によって最初に生じられ、そして保たれる。そのような気泡は典型的に非常に小さく、そして必要とされる内圧にラプラス圧が反比例するので、そのような気泡は高内圧のガスを必然的に含まなければならない。例えば、「A bubble curtain model applied in chlorate electrolysis」という名称の Yannick De Strycker による論文（Chalmers University of Technology 発行、Göteborg、Sweden、2012 年）によれば、大気圧での電気化学的塩素酸塩製造においてカソードで形成される水素気泡は最初は直径およそ 3.2 nm であると推定され、その結果気泡の内（ラプラス）圧はおよそ 824 バールでなければならない。そのような気泡を生成するために必要とされる追加エネルギーは気泡過電圧として当該技術で知られている。気泡過電圧は相当なものであり得る。上述した場合では、カソードでの水素による気泡形成だけで、セル電圧におよそ 0.1 V を加えると推定された。一旦形成されると、非常に小さい初期気泡は気泡の大きい内圧の結果として自発的に膨張する。大気圧での塩素酸塩製造における水素発生の上記した場合では、初期気泡がおよそ 0.1 mm の直径に膨張すると認められており、その段階で気泡内部の圧力が気泡外部の圧力に等しかった。

(2) 「気泡被覆」／「気泡カーテン」：調査により、気泡が電極表面の割れ目、くぼみ、又は他のマイクロメートル若しくはナノメートルサイズの凹凸に典型的に形成される

10

20

30

40

50

ことが明らかになった。この影響は、ラプラス方程式に従って、気泡の半径が小さいほど、気泡内部の圧力は、気泡を押し上げ且つ気泡を保つために高くなければならないという事実によって引き起こされる。したがって、小体積であるが大半径を有する気泡を形成することに基本的な熱力学的（エネルギー）利点がある。これは、多くの電極表面に存在することがあるわずかな割れ目、くぼみ又は同様の凹凸内でのみ起こり得る。そのようなフィーチャ内に形成される気泡は球形ではなく、代わりにフィーチャの一部分—通常最深部分を埋める。そのような気泡は非常に小さい体積を有する。しかしながら、そのようなフィーチャに形成される気泡は、くぼみ又は凹凸の長さに沿って延びる大半径を有する。より大きい半径は、そのような気泡の内圧が同じ体積の球形気泡より非常に低くてもよいことを意味する。そのような「くぼみ」ベースの気泡は、したがって、球形気泡より低レベルの当該ガスによる電解質過飽和で生じることになる。すなわち、そのようなフィーチャに形成される気泡、すなわち「くぼみ」ベースの気泡は、電極表面に球形気泡が形成される前に生じることが好まれる。

この種類の「くぼみ」ベースの気泡は電極表面の「くぼみ」フィーチャ内で典型的に始まり、次いでくぼみからほとんど球形形状に膨張する。結果的な気泡は次いで、気泡が最初に生じた「くぼみ」への気泡の付着によって電極の表面に保たれる。電極表面に多くのそのような付着気泡を有することの影響は、液体電解質と電極の有効表面との間に気泡「カーテン」を生じさせることである。この「気泡カーテン」（又は「気泡被覆」）は電極表面への電解質の移動を典型的に妨げて、反応を遅らせる又は停止さえさせる。この影響を克服するために、多くの電気化学セルが連続機械式圧送を利用して、電極の表面の電解質を一掃して表面気泡を取り除く。ポンプによって引き込まれる派生電流は電気化学セルの総合電力効率を減少させる。

（３）導電路における気泡（「空間率」）：気泡が電極表面から電解質へ放たれた後でさえ、気泡はセルにおける電力効率を依然として妨げる。電気用語では、気泡は、２つの電極間の液体電解質から成る導電路内の非導電性空隙である。そのような存在する非導電性空隙の数及び相対体積が大きいほど、セル全体の電気抵抗は大きい。この影響は「空間率」として当該技術で知られており、より大きい体積の気泡が生成されると、電流密度が増すにつれて特に顕著になる。塩素酸塩製造の上述した例では、高電流密度では、電極間の空間の６０％までが気泡によって占められてセル電圧をおよそ０．６Ｖだけ増加させることがあると推定されている。

【０００４】

[004] 気液セル内の本質的非効率性の他の原因は電極間の電解質のオーム抵抗に関わる。電気回路を閉じるために、電解質は導電路を形成しており、導電路の抵抗が最小化される必要がある。関連する特定の反応に固有であることがある、ここでは論じられない、本質的非効率性のいくつかの他の原因がある。

【０００５】

[005] 液気又は気液電気化学セルをより効率的に作動させる際の主要な問題点は、上記したものなどの本質的非効率性を減少させる又は最小化する方法を見つけることである。

【０００６】

[006] 吸熱反応を伴う液気又は気液変換の場合には潜在的な緩和要因が存在する。吸熱反応は熱を消費しており、関連する電流に加え、そのような反応が熱を供給されなければならないことを意味する。その熱は、上記したもののような電力及びエネルギー非効率性に由来してもよい（そして、しばしば由来する）。すなわち、以上の言及した種類の本質的な電力及びエネルギー非効率性によって発生される熱は、反応によって必要とされる熱を部分的に供給するために使用されてもよく、その結果その熱は無駄にされない。

【０００７】

[007] 理論上、セル内で本質的非効率性によって発生される余熱を反応によって必要とされる熱と釣り合わせることが実際に可能である。この状況はいわゆる「熱中性」電圧（すなわち熱中性電位）で存在する。熱中性電圧は、触媒、導体及び電解質での本質的非効率性から生じる熱が反応自体によって消費される熱に等しい、電気化学セルにおける電圧

として定義される。熱中性電圧である電気化学セルのための動作電圧を使用して吸熱反応が実施されれば、システムへ投入されるエネルギーの全てが反応の生成物内のエネルギーに必然的に変換されるので、反応物は、少なくとも理論上、100%のエネルギー効率で生成物に変換される。すなわち、電気及び熱エネルギー入力、周囲と交換される過剰エネルギーなしで反応のために必要とされる（且つ反応の生成物に取り込まれる）電気及び熱エネルギーと一致される。対照的に、熱中性電圧を下回る電気化学セルのための動作電圧で反応が実施されれば、さもなければセルが次第に冷えていくようになるであろうシステムの自己冷却を回避するためにセルに熱が供給される必要がある。熱中性電圧を上回る電気化学セルのための動作電圧で反応が実施されれば、余熱が発生され、そしてセルは周囲に正味の熱を放射する—すなわち、セルは熱くなる。

10

【0008】

[008]実際の状況は、もちろん、上記した種類の「本質的」非効率性に由来する熱以外に、大抵の電気化学セルがセルの電気部品における電気抵抗から生じる追加の熱も発生させるということである。その上、大抵の反応、特に周囲温度近くの（例えば100°Cを下回る）液体電解質における気液界面を伴うものにとって、利用可能な触媒は典型的に、熱中性電圧で実行可能な動作を可能にするのに十分に効率的ではない。

【0009】

[009]従来の電気化学セルは、したがって、熱中性電圧を十分に上回る動作電圧で動作し、セルが大量の余熱を発生させるが、余熱は、触媒、導体及び電解質での「本質的」非効率性の他に電気回路網における抵抗加熱の両方に由来する。

20

【0010】

[010]大量の余熱の発生は、電気化学セルのエネルギー効率を最大化する観点から重大且つ困難な実際問題を典型的に構成する。第1に、余熱は典型的に、セルにおける一定温度を維持し且つ「熱暴走」を回避するために、適切な冷却システムによって除去されなければならない。電動チラーなどの冷却システムは、しかしながら、しばしばそれ自体が極めてエネルギー非効率である。冷却システムは高価でもある。したがって、そのような電気化学セルが余熱を生じさせて無駄にするだけでなく、その余熱を除去するためにさらなるエネルギーが費やされなければならない。結果的な相乗作用は定期動作中に電気化学セルのエネルギー効率を劇的に減少させて、低総合エネルギー変換効率をもたらす。

【0011】

[011]これらの制約は水電解槽の例によって例示されることができる。水電解（「水分解」とも呼ばれる）は、電気化学セル内で適切な電圧（動作電圧）の印加によって、水がその構成ガス、水素及び酸素に変換される電気化学プロセスである。周囲温度でのプロセスのための熱中性電圧は1.482Vである。この電圧で（セルの電気部品による実質的な抵抗加熱なく）動作されるセルは、理論上、セルの周囲と熱を交換せず、そして1kgの水素を製造するために39kWhの電気エネルギーを消費することになる。

30

【0012】

[012]実際には、水電解槽はそれほど効率的ではない。例えば、定期動作中に水素を0.5~10kg/日発生させる既知の小規模商用水電解槽は典型的に1.8~2.2Vで動作し、そして1kgの生成水素当たり75~90kWhを消費する。そのような電解槽の総合エネルギー効率は、したがって、43~52%の範囲にある。すなわち、そのようなセルへ入力される電気エネルギーのわずか43~53%が、生成される水素に含まれるエネルギーに変換される。1kgの生成水素当たり39kWhを上回って消費される追加エネルギーは、発生される余熱、及びエネルギーを大量消費するチラーが余熱を除去する必要性にほとんど起因する。

40

【0013】

[013]提案されている将来の水素経済に対する水素の決定的重要性を考慮すれば、水電解槽のエネルギー効率を改善することが米国エネルギー省によって主要な技術的課題と考えられており、同エネルギー省は改善を促すためにこの点で公式目標を公表した。

【0014】

50

[014]明確にするため、水電解槽及び他の種類の電気化学セルが、上述していない他の形態の本質的非効率性を呈することが留意されるべきである。1つの例はガス「クロスオーバー」の現象であり、この現象では、カソードで形成される水素が電極間の電解質及び任意のセパレータを通過して、アノードで形成される酸素に混入し、そしてアノードで形成される酸素が電解質及び任意のセパレータを通過して、カソードで形成される水素に混入する。これらの混入物が酸素における水素の爆発下又は上限界に接近すれば、安全問題が生じられたであろう。広範なクロスオーバーは、アノード及び／又はカソードのファラデー効率を減少させる影響を典型的に有する。そのような場合には、例えば、水素を作るためにカソードで消費される電子は、その水素がアノードに移動し、そしてアノードでもとの水に変換されると、無駄になる。クロスオーバーは水電解槽において2つのメカニズムによって起こることがある：(i)ガスのうちの一方又は両方の微小気泡がセパレータの細孔に留まり、以てカソード液及びアノード液室間にガス経路を生じさせるプロセス、並びに(ii)電極間の(セパレータを通じた)液体電解質における溶存ガスの移動。

10

【0015】

[015]要約すると、液気又は気液変換を促進する電気化学セルのエネルギー効率を改善することに関して重要な課題が存在する。これら及び他の問題点の結果として、気体及び液体又はゲルを伴う電気化学的変換を促進し、且つエネルギー及び電気ペナルティを回避、改良又は減少させる、新たな又は改善されたセル、装置及び／又は方法を対象とする。

【0016】

[016]いかなる先行公報(若しくはそれに由来する情報)への、又はいかなる既知である事項への本明細書における言及も、先行公報(若しくはそれに由来する情報)又は既知の事項が、本明細書が関する努力傾注分野における周知の一般知識の一部を形成するという承認若しくは容認又はいかなる形態の示唆でもなく、そのようにとられるべきでもない。

20

【発明の概要】

【0017】

[017]本「概要」は、「例」にさらに下記する簡略形態の概念の抜粋を導入するために設けられる。本「概要」は、特許請求される主題の主要な特徴又は必須の特徴の全てを特定するものとは意図されず、特許請求される主題の範囲を限定するために使用されるものとも意図されない。

30

【0018】

[018]1つの態様において、電気化学セルの管理のための方法であって、電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である動作電圧で電気化学セルを動作させることを含む方法が提供される。別の態様において、複数の電極と、複数の電極間の電解質と、電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である電気化学セルの動作電圧での電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒とを備える電気化学セルが提供される。電気化学反応は吸熱電気化学反応であることが好ましい。

【0019】

[019]別の態様において、電極と電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法が提供される。本方法は、熱中性電圧を下回る又はその付近である電気化学セルのための動作電圧を生じさせる、設定する、選択する又は印加することを含む。電気化学セルのための動作電圧は電気化学セルの動作温度に対して生じられ、設定され、選択され又は印加されることができる。動作電圧で且つ動作温度で電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに触媒が好ましくは適用される。一例では、動作電圧は、例えば、動作温度に依存することができる電気化学セルのための動作電圧を生じさせる又は結果的に印加する特定の電流密度を印加することによって、間接的に生じられる又は間接的に印加されることができる。

40

【0020】

[020]動作電圧が熱中性電圧を下回るときに、吸熱電気化学反応が生じる。しかしなが

50

ら、動作電圧が熱中性電圧を上回る又はわずかでも上回れば、弱発熱電気化学反応が生じる。

【0021】

[021]別の態様において、複数の電極と複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法であって、動作セル電圧が電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近であるように動作電流密度及び動作温度（又は運転温度）を活用、選択又は印加することを含む方法が提供される。動作電圧で電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに触媒が適用され、そしてセルは損傷又は障害なく動作温度に耐えることができる。任意選択で、セルは断熱材料で包装又は部分的に包装されてもよい。

10

【0022】

[022]別の態様において、複数の電極と複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法であって、動作電流密度を印加することと、セルの動作温度が、動作セル電圧が電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である新たな動作温度に変化するようにすることを含む方法が提供される。動作電圧で電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに触媒が適用され、そしてセルは損傷又は障害なく動作温度に耐えることができる。任意選択で、セルは断熱材料で包装又は部分的に包装されてもよい。この態様において、管理の方法は「熱自己調整」として知られている。

【0023】

[023]別の非限定態様例では、複数の電極と複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルのための触媒であって、

貴金属、Pt黒、炭素材料に担持されるPt、カーボンブラック上のPt、炭素材料上のPt/Pd、カーボンブラック上のPt/Pd、 IrO_2 、 RuO_2 、ニッケル、ナノ粒子ニッケル、スポンジニッケル、ラネーニッケル、発泡ニッケル、ニッケル合金、NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、スピネル、 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、 LiCo_2O_4 、ペロブスカイト、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、鉄、鉄化合物、ナノ粒子鉄粉末、モリブデン化合物、 MoS_2 、コバルト、コバルト化合物、ナノ粒子コバルト粉末、マンガン、マンガン化合物、及びナノ粒子マンガン粉末

30

の群から選択される1つ又は複数の触媒材料と、

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）との混合物から成る触媒が提供される。

【0024】

[024]触媒は、好ましくは必ずしも吸熱電気化学反応のためにではないが、熱中性電圧を下回る又はその付近である電気化学セルの動作電圧で電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方に適用されることができることが好ましい。

【0025】

[025]別の態様において、複数の電極と複数の電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法であって、熱中性電圧を下回る又はその付近である動作電圧で電気化学セルを動作させることを含み、複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒が動作電圧で電気化学反応を促進する、方法が提供される。

40

【0026】

[026]別の態様において、電気化学セルであって、複数の電極と、複数の電極間の電解質と、電気化学セルの動作電圧で電気化学反応を促進するために複数の電極のうちの少なくとも一つに適用される触媒とを備え、動作電圧が電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である、電気化学セルが提供される。

【0027】

[027]1つの例では、動作電圧は熱中性電圧を下回る。別の例では、動作電圧は熱中性電圧である又はその付近である。別の例では、電気化学反応は吸熱電気化学反応であり、

50

そして吸熱電気化学反応にヒータ又は発熱体から熱が印加されており、ヒータ又は発熱体は電気化学セル自体又は発熱体として作用するセルの部品を含んでもよい。別の例では、電気化学反応は吸熱電気化学反応であり、そして吸熱電気化学反応に電気抵抗加熱から熱が印加されており、電気抵抗加熱は電気化学セル自体又はセルの部品からの電気抵抗加熱を含んでもよい。別の例では、例えば冷却システムによる電気化学セルの能動冷却がない。別の例では、断熱が電気化学セルを部分的に又は完全に覆う。

【0028】

[028]別の例では、電気化学セルは水電解槽であり、そして電気化学反応は水電解である。別の例では、触媒は電極触媒水電解を促進する。別の例では、触媒は電極のうちの両方に適用される。別の例では、触媒は、水電解のために熱中性電圧を下回る、それである又はその付近である動作電圧で水電解を促進する。

10

【0029】

[029]別の例では、電極間に配置されるイオン交換膜がない。別の例では、電極間に配置される隔膜（例えばセパレータ）がない。別の例では、電解質は液体電解質又はゲル電解質である。別の例では、電気化学反応から少なくとも1つのガスが生成される。

【0030】

[030]他の例では、複数の電極のうち的一方又は両方で、形成若しくは生成される少なくとも1つのガスの気泡がない、又は形成若しくは生成される少なくとも1つのガスの気泡が実質的にない。実施形態例では、「気泡形成が実質的にない」又は「実質的に気泡のない」又は「気泡が実質的にない」は、生成ガスの15%未満が電解質における気泡の形態をとることを意味する。別の実施形態例では、生成ガスの10%未満が電解質における気泡の形態をとる。他の実施形態例では、生成ガスの8%未満、5%未満、3%未満、2%未満、1%未満、0.5%未満又は0.25%未満が電解質における気泡の形態をとる。

20

【0031】

[031]触媒は以下の触媒材料又はそれらの組合せのうちの1つ又は複数を含むことが好ましい。(i) Pt 黒、炭素材料に担持される Pt (例えばカーボンブラック上の Pt)、炭素材料上の Pt/Pd (例えばカーボンブラック上の Pt/Pd)、 IrO_2 及び RuO_2 を含むがこれらに限定されない、遊離か担持かの貴金属；(ii) (a) ナノ粒子ニッケル、(b) スポンジニッケル (例えばラネーニッケル) 及び (c) 発泡ニッケルを含むがこれらに限定されないニッケル；(iii) NiMo 、 NiFe 、 NiAl 、 NiCo 、 NiCoMo を含むがこれらに限定されないニッケル合金；(iv) 限定することなく、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物及びそれらの組合せ；(v) NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 及び LiCo_2O_4 を含むがこれらに限定されないスピネル；(vi) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 及び $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を含むがこれらに限定されないペロブスカイト；(vii) ナノ粒子鉄粉末などを含むがこれらに限定されない鉄の他に鉄化合物；(viii) MoS_2 を含むがこれに限定されないモリブデン化合物；(ix) ナノ粒子コバルト粉末などを含むがこれらに限定されないコバルトの他にコバルト化合物；並びに (x) ナノ粒子マンガン粉末などを含むがこれらに限定されないマンガンの他にマンガン化合物。また、触媒は、乾燥時、約5重量%～約95重量%の PTFE と、約5重量%～約95重量%の触媒材料とから成ることが好ましい。別の非限定例では、触媒は、乾燥時、約5重量%～約90重量%の PTFE と、約5重量%～約90重量%の無被覆カーボンブラックと、約5重量%～約90重量%の触媒材料とから成る。

30

40

【0032】

[032]別の例では、触媒は印加電流密度で熱を生成する。別の例では、電流密度は、電気化学セルを一定動作温度に又はその付近に維持するために変化される。別の例では、電流密度は波形で供給される。別の例では、触媒は 50 mA/cm^2 以下の低電流密度で電気化学反応を促進する。別の例では、電気化学セルの動作温度は 20°C 以上である。別の例では、電気化学セルの電力効率は70%を超える。

50

【0033】

[033]例示的な実施形態がここで専ら非限定例として且つ添付の図を参照しつつ記載されることになる。添付の図に関連して記載される少なくとも1つの好ましいが非限定的な実施形態の、単に例として与えられる以下の説明から、様々な実施形態例が明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本実施形態に利用されることができ液気電気化学セル例を概略的に描く（一定比率ではない）。

【図2】電気化学セルにおける液気界面に又はその近くに形成される気体に有効な任意選択を概略的に描く。

【図3】電気化学セルの管理のための方法例を例示する。

【図4】液気電気化学セルにおける空隙のための第1の配置例を概略的に描く。

【図5】液気電気化学セルにおける空隙のための第2の配置例を概略的に描く。

【図6】温度の関数としての水電解の（理論）セル電位及びエネルギー要件を描く。

【図7】2つのガス拡散電極を含み且つ標準動作電流密度が 10 mA/cm^2 である電解槽例を概略的に描く。

【図8A】 80°C の温度で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧及び電流プロファイルを描く。

【図8B】 80°C の温度で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧及び電流プロファイルを描く。

【図8C】 80°C の温度で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧及び電流プロファイルを描く。

【図9A】以下の条件で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧プロファイルを描く：（a）温度制御なしで周囲温度（ 25°C ）で。

【図9B】以下の条件で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧プロファイルを描く：（b）温度制御しつつ、効率的な断熱なしで、 80°C の温度で。

【図9C】以下の条件で 10 mA/cm^2 の電流密度で触媒例を含むセルに対して測定された様々な電圧プロファイルを描く：（c）温度制御しつつ、効率的な断熱しつつ、 80°C の温度で。

【図10A】本実施形態のセル例を描く。

【図10B】本実施形態のセル例を描く。

【図11】直列電気化学セル例のためのバスバー接続を描く。

【図12A】図11におけるバスバーによって発生される熱に対するモデリングデータ例を描く。

【図12B】図11におけるバスバーによって発生される熱に対するモデリングデータ例を描く。

【図13A】図11における様々な電気素子のうちの全てによって 10 mA/cm^2 の電流密度で発生される熱に対するモデリングデータ例を描く（触媒によって及び非機能電気部品によって発生される熱を無視する）。

【図13B】図11における様々な電気素子のうちの全てによって 10 mA/cm^2 の電流密度で発生される熱に対するモデリングデータ例を描く（触媒によって及び非機能電気部品によって発生される熱を無視する）。

【図14A】図11における様々な電気素子の全てによって 10.85 mA/cm^2 の電流密度で発生される熱に対するモデリングデータ例を描く（触媒によって及び非機能電気部品によって発生される熱を無視する）。

【図14B】図11における様々な電気素子の全てによって 10.85 mA/cm^2 の電流密度で発生される熱に対するモデリングデータ例を描く（触媒によって及び非機能電気部品によって発生される熱を無視する）。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0035】

[048]以下の様式、特徴又は態様は単に例として与えられており、1つ又は複数の好ましい実施形態の主題のより正確な理解を提供するために記載される。

【0036】

電気化学セル例及び動作の方法

[049]2013年6月11日出願の「Gas Permeable Electrodes and Electrochemical Cells」のための国際公開第2013/185170号が参照により本明細書に援用され、また様々なアルカリ及び酸電解槽を含め且つガス生成電極を含め、ガス拡散電極及びその態様を記載しており、同電極は渦巻形にされるか又は「平板」型に保たれ、且つ本例で利用されることができる。

10

【0037】

[050]参照により本明細書に援用され、且つ本例で利用されることができるセル、モジュール、構造及び、ガス生成電極を含む電極の例、並びに動作の方法のさらなる態様及び詳細が、2014年7月30日出願の「Modular Electrochemical Cells」のための本出願人が先に提出した国際公開第2015/013766号、2014年7月30日出願の「Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication」のための本出願人が先に提出した国際公開第2015/013765号、2014年7月30日に出願の「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)」のための本出願人が先に提出した国際公開第2015/013767号、2014年7月30日に出願の「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions」のための本出願人が先に提出した国際公開第2015/013764号、2014年12月10日に出願の「Electrochemical Cells and Components Thereof」のための本出願人が先に提出した国際公開第2015/085369号、並びに2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」及び「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されており、これらの特許出願全てが参照により本明細書に援用される。

20

30

【0038】

[051]上記特許出願に記載されている電極、電気化学セル及び／又は動作の方法は本実施形態で使用されることができる。

【0039】

[052]図1を参照すると、電気化学セル10の非限定例が例示される。電気化学セル10は、アノード20及びカソード30、すなわち電極20、30間に及び／又はそれらの付近に存在する電解質15、好ましくは電解質圧力にさらされることができる液体電解質又はゲル電解質を含む。アノード20はガス生成電極であり得、及び／又はカソード30はガス生成電極であり得る。アノード20又はカソード30のいずれかが他方の電極に対して対向電極と称されることができる。例えば、電極20及び対向電極30、又は電極30及び対向電極20が設けられることができる。任意選択で、電極20、30の表面上に、表面に埋め込まれて又は表面近くに、適切な触媒（複数可）を含む導電層又は領域がある。アノード20及びカソード30での電極及び触媒層は気体に対して透過性であることが好ましい。電気化学セル10は、電解質15を含むためのハウジング又は容器40を含む。アノード20で生成される第1のガス70があれば収集及び／又は輸送するために、アノード20の一部として、それに隣り合って又はその隣に第1のガス領域、チャンネル又

40

50

は導管 50 が形成される。カソード 30 で生成される第 2 のガス 80 があれば収集及び／又は輸送するために、カソード 30 の一部として、それに隣り合って又はその隣に第 2 のガス領域、チャンネル又は導管 60 が形成される。第 1 のガス領域、チャンネル又は導管 50 及び第 2 のガス領域、チャンネル又は導管 60 は、電気化学セル 10 に別々に又は一緒に設けられることができる。特定の反応に応じて、第 1 のガス 70 及び／又は第 2 のガス 80 が生成され、そして任意選択で電気化学セル 10 から輸送されることができる。ガス出口の方向は単に例示のためであり且つ変更されることができる。

【0040】

[053] 第 1 のガス領域、チャンネル又は導管 50 は、電極 20 に又はそれに隣り合って配置される 1 つ又は複数の空隙容量の 1 つの形態例を提供する。第 2 のガス領域、チャンネル又は導管 60 も、電極 30 に又はそれに隣り合って配置される別の 1 つ又は複数の空隙容量の 1 つの形態例を提供する。

【0041】

[054] 電流が、関連する電流密度を有して、電極 20、30 に印加されるか、又は電圧（動作電圧）が電源を使用して電極 20、30 にわたって印加されることができる。アノード 20 又はカソード 30 のいずれの表面でも第 1 のガス 70 及び／又は第 2 のガス 80 の気泡は形成されない又は実質的に形成されない。すなわち、電気化学セルはアノード及び／又はカソードで気泡形成が実質的にない、すなわち実質的に気泡がない。これは、アノード及び／又はカソードで形成又は生成されるガスの 15 % 未満が電解質における気泡の形態をとることを意味する。特定例では、アノード 20 及び／又はカソード 30 は多孔質導電材料を含むことができるが、多孔質導電材料は可撓性であり得る。多孔質導電材料は透気性且つ透液性（すなわち電解質透過性）であることが好ましい。アノード 20 及び／又はカソード 30 は透気性材料を含む、又は透気性材料の隣にある、それに固定される、若しくはそれに隣り合うことができるが、透気性材料も可撓性であり得る。透気性材料は透気性且つ不透液性（すなわち電解質不透過性）であり、したがってアノード 20 及び／又はカソード 30 の複合構造は透気性且つ不透液性（すなわち電解質不透過性）、且つ任意選択で可撓性であり得ることが好ましい。透気性材料は非導電性であることが好ましい。アノード 20 及び／又はカソード 30 はガス拡散電極（GDE）であり得る。任意選択的な例では、電解質 15 は、ポンプを使用して電極 20、30 を越えて圧送されることができる。他の実施形態例では、生成ガスの 10 % 未満が電解質における気泡の形態をとる。他の実施形態例では、生成ガスの 8 % 未満、5 % 未満、3 % 未満、2 % 未満、1 % 未満、0.5 % 未満又は 0.25 % 未満が電解質における気泡の形態をとる。

【0042】

[055] 透気性材料への言及は、任意の形態又は種類の透気性媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素若しくは構造、又はそれらの組合せを含む一般的な言及として読まれるべきである。

【0043】

[056] 透気性材料への言及は、材料、媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造の少なくとも一部を通る又は横切る 1 つ又は複数の気体の移動、移送、浸透又は輸送を許容するように浸透性である任意の媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造（すなわち透気性材料）を含むとしても読まれるべきである。すなわち、透気性材料が作製される物質自体が透気性でも又はでなくてもよいが、物質から形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される材料、媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造は透気性である。透気性材料は多孔質でもよく、少なくとも 1 つの非多孔質材料及び 1 つの多孔質材料の複合物でもよく、又は完全に非多孔質でもよい。透気性材料は「通気性」材料とも称されることができる。単に明確にする例として、いかなる限定も課すことなく、透気性材料の一例は多孔質母材であり、そして透気性材料が作製又は形成される物質の一例は PTFE である。

【0044】

[057] 電極は多孔質導電材料によって提供される又は多孔質導電材料を含むことができ

る。多孔質導電材料は透気性且つ透液性であることが好ましい。

【0045】

[058]多孔質導電材料への言及は、材料、媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造の少なくとも一部を通る又は横切る1つ又は複数の気体及び／又は液体の移動、移送、浸透又は輸送を許容するように浸透性である任意の媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造（すなわち多孔質導電材料）を含むとしても読まれるべきである。すなわち、多孔質導電材料が作製される物質自体が透気及び／又は液性でも又はでなくてもよいが、物質から形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される材料、媒体、物、層、膜、障壁、母材、要素又は構造は透気及び／又は液性である。多孔質導電材料は、例えば2種類以上の導電材料、金属材料から、又は導電若しくは金属材料（複数可）及び非金属材料（複数可）から構成される複合材料でもよい。

10

【0046】

[059]単に明確にする例として、いかなる限定も課すことなく、多孔質導電材料の例は多孔質又は透過性金属、導体、メッシュ、グリッド、格子、布、織物若しくは不織構造、網又は多孔板を含む。多孔質導電材料は、また「金属様の」伝導の性質を有する材料でもよい。例えば、多孔質炭素布は、その導電性が金属のものと類似しているので、多孔質導電材料と考えられてもよい。

【0047】

[060]多孔質導電材料は、例えば2種類以上の導電材料、金属材料から、又は導電若しくは金属材料（複数可）及び非金属材料（複数可）から構成される複合材料でもよい。さらには、多孔質導電材料は、透気性材料の少なくとも一部へ被覆される、例えば透気性材料に関連して使用される別の透気性材料の少なくとも一部へスパッタ被覆、又は被覆若しくは蒸着される1つ又は複数の金属材料でもよい。単に明確にする例として、いかなる限定も課すことなく、多孔質導電材料の例は多孔質又は透過性金属、導体、メッシュ、グリッド、格子、布、織物若しくは不織構造、網又は多孔板を含む。多孔質導電材料は透気性材料に付着される別の材料／層でもよく、又は透気性材料に及び／又は透気性材料の一部として形成されてもよい（例えば被覆又は蒸着によって）。

20

【0048】

[061]電気化学セルは「平板」（すなわち積層）又は「渦巻」型で提供されることができ。平板は、電極（例えばカソード及び／又はアノード）が平面層又は実質的に平面層から形成されることを意味し、その結果平板電気化学セルは複数の平面電極又は実質的に平面電極から構成される。平板電気化学セルは他の平板電気化学セルとともに積層されて（電気化学セルの一続き又はアレイに重ねられる）、複数の電気化学セルの積層スタック（すなわち積層電気化学セル）を形成することができる。「平板」及び「渦巻」セル、モジュール又は反応器は2つ以上の層に積層される透気性、不透液性ガス拡散電極板又は層を典型的に伴っており、電極は、ガス生成電極を含め、スペーサ又はスペーサ層、例えば別個の電解質チャンネルスペーサ（セルを通る液体電解質に対して透過性であり、且つ液体電解質の浸透を案内するものと意図される）及び／又はガスチャンネルスペーサ（セルを通る気体に対して透過性であり、且つ気体の浸透を案内するものと意図される）によって、互いから分離される。2種類以上のガスチャンネルがあってもよい。例えば、2つの別個のガスチャンネル、第1のガス（例えば水電解槽における水素）のために1つ及び第2のガス（例えば水電解槽における酸素）のためにもう1つがあってもよい。同様に、2つ以上の電解質のための別々のチャンネルがあってもよい。例えば、塩素一次亜塩素酸殺菌成分を製造するのに適する変形食塩電解槽では、原料電解質（NaCl溶液、25%、pH 2～4）及び生成物電解質のための別々のチャンネルがあってもよい。

30

40

【0049】

[062]「渦巻」配置では、結果的な多電極スタックは巻心要素のまわりにきつく巻回され、以て渦巻セル又はモジュールを生じさせる。巻心要素は、配管する及び／又はセル若しくはモジュールの様々な部品を電氣的に接続するための気液及び電気導管のうちの一部又は全てを含んでもよい。例えば、巻心要素は、スタックにおける1つ又は別の特定のガ

50

スのためのチャンネルのうちの全てを単一の管へ結合してもよく、単一の管は次いで外部ガスタンクへの取付けのために便宜に弁が設けられる。巻心要素は、モジュールのアノード及びカソードをモジュール上の２つだけの外部電気接続部－陽極及び陰極－へ接続する電気的配置を同様に含んでもよい。

【００５０】

[063]他のモジュール配置に比べて渦巻セル又はモジュールの１つの主要な利点は、渦巻セル又はモジュールが比較的小さい全体の幾何学的フットプリント内で高い全体の電気化学的表面積を提供するということである。渦巻電気化学モジュールは、最小の合理的なフットプリント内で可能な限り高い有効表面積を提供すると考えられている。渦巻配置の別の利点は、丸い物体が角を伴う他の幾何形状より加圧しやすいということである。そのため、渦巻設計は、電気化学反応が高圧の印加によって有利に影響を受ける電気化学セルにとって有益であると認められている。

10

【００５１】

[064]反応器又はセル配置が渦巻であるか平板であるかにかかわらず、モジュール反応器ユニットは、他の同一のモジュールユニットに直ちに取り付けられ、以て反応器全体を必要とされる程度にシームレスに拡張するように設計されてもよい。結合されたモジュールユニット自体が、モジュールユニットに通される液体の全てを自ら内に含み且つ相互接続されたモジュール内に存在する気体のための第２の格納室としての役目をする第２のロバストなハウジング内に収容されてもよい。第２の外側のロバストなハウジング内の個々のモジュールユニットは直ちに及び簡単に取り外され、そして他の同一のモジュールと交換されてもよく、不良又は動作不十分なモジュールの簡単な置換を許容する。

20

【００５２】

ガス溶解度及び気泡形成を最小化する

[065]実施形態例では、ガス溶解度及び気泡形成を最小化することによって電気化学セルの動作を促進するための方法及びセルが、２０１６年１２月１４日に出願の「Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

【００５３】

[066]本発明者らは、好ましくは１つ又は複数のガス生成電極である電極間の液体又はゲル電解質を伴う電気化学セルにおいて、セルにおける液体電解質内に（例えば、セルにおける電極の表面に）形成又は確立されることができると理解した：

30

（１）気体は液体電解質に溶解して移動することができる。

（２）気体は新たな独立気泡を形成することができる。

（３）気体は自然か人工かの現存の気泡（又は気体領域）に連結することができる。すなわち、気体は現存の気液界面を現存の気相又は領域へ横切ることができる。

【００５４】

[067]図２は、気液セルにおける液体電解質内に形成される気体に有効な、上記番号付けに従う３つの異なる経路１、２、３を概略形式で例示する。

40

【００５５】

[068]米国特許出願公開第２００８／０１６０３５７号に教示されるように、電気化学セルの電極間の液体電解質における溶存ガスの存在がより高い電気抵抗に至るので、上記経路（１）はエネルギー効率にとって一般に有害である。同経路は電極間のクロスオーバーも助長する。

【００５６】

[069]「背景」項に与えられる理由で、上記経路（２）も、電極間の液体又はゲル電解質を有するセルの効率的な動作にとって一般に有害である。

【００５７】

[070]本発明者らは、既知の予想に反して、自然か人為かの「現存の気泡」（すなわち

50

「ガス領域」又は「1つ若しくは複数の空隙容量」）が電極間の伝導路の外側に又は実質的に外側にあれば、上記経路（3）が、電極間の液体又はゲル電解質を有するセルの効率的な動作にとって必ずしも有害であるわけではないと理解した。

【0058】

[071] 1つ又は複数の「空隙容量」は1つ又は複数の多孔質構造によって提供されることができ、多孔質構造は1つ又は複数の透気性材料によって提供されることができる。1つ又は複数の空隙容量を提供する1つ又は複数の多孔質構造又は透気性材料は好ましくは透気性且つ不透液性又は実質的に不透液性である。1つ又は複数の空隙容量を提供する1つ又は複数の多孔質構造又は透気性材料は好ましくは非導電性でもある。

【0059】

[072] 本発明者らは、実際、経路（3）が、ガス形成がセルの動作及び効率にとって有害ではないことを保証する方式でガス形成を制御及び処理する潜在的に有用な手段を提供すると理解した。すなわち、本発明者らは、気泡形成を抑制又は阻止しようとする代わりに、セルの動作及び効率に影響を与えない又は実質的に影響を与えない方法でガス形成を受け入れて収容するように設計されている、自然か人為かの既存の気泡又はガス領域（すなわち1つ若しくは複数の空隙容量）にガス形成を向けることがより効果的かもしれないと予想外に理解した。

【0060】

[073] その上、本発明者らは、ラプラス方程式の結果として、ガスが表面に独立した新たな気泡を形成する（「くぼみ」内か孤立型球形気泡としてか）より、液体内の新たに形成された又は溶存ガスが、自然か人為かの大きい既存の気泡又はガス領域に連結することが、実際、エネルギー的により好ましいと理解した。この理由は、大きい既存の気泡（ガス領域又は空隙容量とも考えられ得る）が、新たに形成された球形気泡又は表面「くぼみ」における新たに形成された気泡より大きい半径及びしたがって低い内（「ラプラス」）圧を必然的に有することになるからである。

【0061】

[074] さらに、液体電解質内の溶存ガスの濃度も、自然か人為かの既存の気泡、ガス領域又は空隙容量付近で必然的に最小化されるが、その理由は気泡、領域又は容量が、過剰な気体分子が液相から流出するために通ることが好まれる追加の界面を提供するからである。特に、余剰ガスが液相から流出する手近な経路を気泡界面が提供するので、液体電解質がそのような気泡の近くで過飽和になることは事実上不可能である。このことは、液体電解質における溶存ガスの量が低いほど、電解質の電気抵抗は低く、そしてセルのエネルギー／電力効率は大きい一方、クロスオーバーも抑制されるので重要である。

【0062】

[075] したがって、特定の実施形態例で、本発明者らは、好ましくはガス生成電極とその対向電極との間の電気伝導路の外側に、実質的にガス生成電極とその対向電極との間の電気伝導路の外側に、部分的にガス生成電極とその対向電極との間の電気伝導路の外側に、ガス生成電極とその対向電極との間の電気伝導路の周辺に若しくはそれに隣り合って、及び／又はガス生成電極とその対向電極との間の電気伝導路に対して小横断面積を有して配置され、且つセルのガス生成電極とその対向電極との間の液体電解質又はゲル電解質の内側、その部分的に内側、それに隣り合う又はその近くであることができる、自然に生じたか人為かの1つ又は複数の空隙容量、例えば既存の気泡、ガス領域又はガス経路を用意することが、上記経路（2）を排除するだけでなく、上記経路（1）を最小化もする効果を有すると理解した。別の例では、対向電極はガス生成対向電極であり、その結果電極のうちの両方ともガス生成電極である。

【0063】

[076] 特定の実施形態例で、本発明者らは、高い、より高い又は最大の電解質伝導率の状態では液体電解質におけるガスの溶解及び／又はガスの拡散を減少させる、低下させる又は最小化するセルのための物理条件を選択することによって、上記経路（1）がさらに低減されることができるとをさらに発見した。換言すれば：特定の実施形態例で、本発明

10

20

30

40

50

者らは、高い、より高い又は最大のエネルギー効率の状態で溶存ガスがセルの動作に対して有することがある影響を減少させる、低下させる又は最小化するセルのための物理条件を構成又は選択することによって、セルへの経路（１）の有害作用がさらに低減されることができるとを発見した。物理条件は以下のうちの１つ又は複数を含むがこれらに限定されない：

- a. 動作の温度；
- b. 液相での電解質の種類及び濃度（電解質の表面張力を含む）；
- c. 液体電解質に印加される圧力（使用されることができるとガス拡散電極の圧力差を含む）；
- d. 電極を分離するために使用されることができると任意のスペーサの性質；
- e. 動作の様式；
- f. 液体電解質の流量；及び
- g. 液体電解質の流れ形（すなわち層又は乱流）。

10

【0064】

[077]特定の実施形態例で、本発明者らは、上記物理条件の設定を導くために、フィックの法則、ヘンリーの法則、ラウールの法則、セネコフ式、ストークスーアインシュタイン（ーサザランド）式及び同様の式などの物理法則を使用することが有益かもしれないと認めた。その後経験的測定を使用して物理条件の設定をさらに洗練することが有用かもしれない。

【0065】

20

[078]特定の実施形態例で、本発明者らは、概して且つ限定することなく、セル内の物理条件が：

（Ⅰ）電解質の電気コンダクタンス（典型的に、排他的ではなく、単位 S/cm ）を最大の合理的な程度に増加させる又は最大化する、

（ⅠⅠ）同時に電解質におけるガスの溶解（典型的に、排他的ではなく、単位 mol/L ）を最大の合理的な程度に低下させる又は最小化する、且つ

（ⅠⅠⅠ）電解質における１つ又は複数の溶存ガスの拡散速度（典型的に、排他的ではなく、単位 cm^2/s ）を最大の合理的な程度に低下させる又は最小化する、ように構成又は選択されるべきであると認めた。

【0066】

30

[079]便宜上、上記（Ⅰ）は「伝導係数」と称され、そして記号 CF を与えられる。概して、セル内で利用される物理条件は、 CF （典型的に、排他的ではなく、単位 S/cm ）が最大の合理的な程度に増加又は最大化されるようであるべきである。電解質のコンダクタンス又は伝導率は電気抵抗率（ Ωcm —オームセンチメートル）の逆数である。したがって、伝導係数又は伝導率は電解質のイオン伝導度の尺度として使用される。使用される測定単位は典型的に、排他的ではなくジーメンズ毎センチメートル（ S/cm ）である。

【0067】

[080]便宜上、（ⅠⅠ）に上記（ⅠⅠⅠ）を乗算した積は「ガス溶解及び拡散係数」と称され、そして記号 $GDDF$ を与えられる。特定の実施形態例で、本発明者らは、概して且つ限定することなく、セル内で利用される物理条件は、 $GDDF$ （典型的に、排他的ではなく、単位： $cm^2 \cdot mol/L \cdot s$ ）が最大の合理的な程度に低下又は最小化されるようであるべきであると認めた。複数のガスが関わる場合、それらのガスの $GDDF$ の和が最大の合理的な程度に最小化されるべきである。

40

【0068】

[081] $GDDF$ の式は液相での溶存ガスの拡散に対するフィックの法則に由来し、そして溶存ガスを拡散することが本実施形態の電気化学セルに存在する化学プロセスに対して有することがある影響を反映する。 $GDDF$ が低いほど、溶存ガスが有する影響は少なくなる。すなわち、 $GDDF$ が低いほど、上記経路（１）の影響は小さく、又は本実施形態の電気化学セルにおける化学反応への上記経路（１）の影響は小さい。

50

【0069】

[082]便宜上、C FをG D D Fで除算した比率は「電解質係数」と称され、そして記号E Fを与えられる。概して且つ限定することなく、特定の実施形態例で、本発明者らは、セル内で利用される物理条件は、E F（典型的に、排他的ではなく、単位： $\text{L} \cdot \text{s} / \Omega \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}$ ）が合理的な最大の程度に増加又は最大化されるようであるべきであると認めた。

【0070】

[083]式 $E F = C F / G D D F$ は、液体電解質におけるガス溶解及び拡散の程度に対する液体電解質の電気伝導容量の比率を反映する。上記したように、特定の実施形態例で、本発明者らは、一定の電気化学セルが、液体電解質の電気コンダクタンスが増加又は最大化され、同時に液体電解質におけるガス溶解及び拡散の程度が低下又は最小化される場合に、最も効率的に動作すると認めた。

【0071】

[084]物理条件を最も適切な又は最も妥協のない方式で設定することによって一旦上記係数の組合せが実現されると、電気化学セル設計の特徴は追加のエネルギー効率を実現するために変更、設定、作成又は実装されてもよい。電気化学セル設計特徴は以下のうちの1つ又は複数を含むがこれらに限定されない：

- a. 利用される電極間距離；
- b. 利用される電流密度。

【0072】

[085]便宜上、電極間距離（典型的に、排他的ではなく、単位： cm ）は記号I Dを与えられる一方、電流密度（典型的に、排他的ではなく、単位： mA / cm^2 ）は記号C Dを与えられる。

【0073】

[086]特定の実施形態例で、本発明者らは、概して且つ限定することなく、セル内の設計の特徴、すなわち：電極間距離（I D；典型的に、排他的ではなく、単位： cm ）及び電流密度（C D；典型的に、排他的ではなく、単位： mA / cm^2 ）は、C Dの2乗にI Dを乗算し且つC Fで除算した積が最大の合理的な程度に低下又は最小化されるように設定されるべきであると認めた。便宜上、この式（ $(C D)^2 \times I D / C F$ ）は「電力密度係数」と称され、そして記号P F（典型的に、排他的ではなく、単位： $\text{mA}^2 \cdot \Omega / \text{cm}^2$ ）を与えられる。概して且つ限定することなく、セル内で利用される物理条件は、P Fが最大の合理的な程度に低下又は最小化されるようであるべきである。

【0074】

[087]したがって、電力密度係数（P F）は：

$$P F = ((C D)^2 \times I D) / C F$$

によって与えられる。

【0075】

[088]電力密度係数（P F）は、電気化学セルにおける電極間で電流を押し進めるためになされなければならない仕事の率—すなわちガス生成電極の単位面積当たり消費される電力に関連がある。セルにおける増加したエネルギー及び電力効率には、セルにおける電極間で電流を駆動するためになされなければならない仕事率の低下又は最小化が必然的に伴わなければならない。量P Fは、したがって、セルのエネルギー効率の代用であり、且つエネルギー効率に逆相関する。

【0076】

[089]特定の実施形態例で、本発明者らは、液体電解質におけるガス移動に起因して一方の電極から他方にクロスオーバする、本実施形態の電子合成セルにおいて発生されるガスの百分率を定量化することも有用であると認めた。このクロスオーバ量C Oは、百分率として、クロスオーバ（C O）の式によって提供される：

$$C O = (n \cdot F \cdot G D D F) / (I D \cdot C D) \times 100 \text{ (単位：\%)}$$

式中、

10

20

30

40

50

n = 当該ガス生成電極で起こる可逆電気化学半反応で交換される電子の数（すなわち可逆酸化還元半反応における電子の数）、

F = ファラデー定数 = $96,485$ クーロン / mol 、

$G D D F$ = ガス溶解及び拡散係数、等しくは：

= (溶存ガスの濃度 [単位： mol / L]) $\times$ (溶存ガスの拡散速度 [単位： cm^2 / s])

(総括単位： $\text{cm}^2 \cdot \text{mol} / \text{L} \cdot \text{s}$ 、

別表現されることもできる： $\text{mol} / (1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s})$ 、

$I D$ = 電極間距離 (単位： cm)、

$C D$ = 電流密度 (単位： mA / cm^2)、及び

10

上記式における個々の係数は以下の単位を有する：

($n \cdot F \cdot G D D F$) は単位： $\text{C} \cdot \text{cm}^2 / \text{L} \cdot \text{s}$ を有する、

別表現されることもできる： $\text{C} / (1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s})$ 、

別表現されることもできる： mA / cm

($n \cdot F \cdot G D D F$) / $I D$ は単位： mA / cm^2 を有する

$C D$ は単位： mA / cm^2 を有する

($n \cdot F \cdot G D D F$) / ($I D \cdot C D$) $\times 100$ は単位： $\%$ を有する。

【0077】

[090] 特定の実施形態例で、本発明者らは、概して且つ限定することなく、セルにおける物理条件及びセル内のセル設計の特徴が：

20

電解質係数 $E F$ (単位： $\text{L} \cdot \text{s} / \Omega \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}$) が最大の合理的な程度に増加又は最大化される；

電力密度係数 $P F$ (単位： $\text{mA}^2 \Omega / \text{cm}^2$) が最大の合理的な程度に低下又は最小化される；且つ

クロスオーバー $C O$ (%) が最大の合理的な程度に低下又は最小化される、ように設定されれば、他の手法を使用して達成可能なものより大きい可能性がある相当なエネルギー効率が電気化学セルにおいて実現されることができると認めた。

【0078】

[091] 上記の全てを考慮に入れて、特定の実施形態例で、本発明者らは、上記したような物理条件及びセル設計特徴の精選の効果が、電気伝導路の外側に若しくは実質的に外側にある、又は電気伝導路間に小さい若しくは最小の影響だけを有するように配置される、自然か人為かの現存の気泡又はガス領域、すなわち1つ又は複数の空隙容量を用意する効果と組み合わせられると、電気化学セルにおいてエネルギー効率の有意な改善が達成されるとさらに理解した。これらのエネルギー効率は、電極間の固体イオン交換膜の使用などの他の手法を使用して達成可能なものより大きい可能性がある。

30

【0079】

[092] したがって、例えば、表1で留意されるように：従来のアルカリ電解槽など、ガスが気泡の形態で生成される電気化学セルは、液体電解質における気泡の影響に起因して、動作条件で電極間の 0.6 V までの典型的な電圧降下を経験することがある。

【0080】

40

[093] 対照的に、電極間に固体ナフィオン (N a f i o n) (商標) 117 PEM膜 (185 μm 厚；浸水) を活用し且つ 80°C で $1.8 \text{ A} / \text{cm}^2$ の典型的な電流密度で動作する従来の PEM電解槽は、非常により小さい 0.229 V の電極間の抵抗降下を経験することになる。

【0081】

[094] 全てのうちの最良のものは、しかしながら、3 mmの電極間ギャップを有し且つ液体電解質として水性6M KOHを使用して 80°C で $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の典型的な電流密度で動作する現実施形態のアルカリ電解槽である。そのような電解槽はわずか 0.011 V の電極間の抵抗降下を経験することになる。低電圧降下は高い又はより高い基本的なエネルギー及び電力効率と一貫している。

50

【表 1】

液気電気化学セルの種類	例	典型的な動作条件の 電極間の電圧降下*
ガスが気泡の形態で発生される液体電解質をもつセル	従来のアルカリ電解槽	0.600V まで
ガスが蒸気の形態で発生される、 固体イオン交換膜電解質をもつセル	PEM 電解槽	0.229V
ガスが伝導路の外側の既存の気泡/ ガス領域に連結する液体電解質をもつセル	本実施形態のアルカリ電解槽	0.011V

10

20

*2016 年 12 月 14 日に出願の「Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells」という名称の本出願人の共存国際特許出願における例 4、及び 2016 年 12 月 14 日に出願の「High pressure electrochemical cell」という名称の本出願人の共存国際特許出願における例 2 からのデータであり、両特許出願が参照により本明細書に援用される。

30

表 1 は、従来のアルカリ電解槽、PEM 電解槽及び本実施形態の電解槽の典型的な動作中に起こる抵抗電圧降下を比較する。

【0082】

[095]たとえ上記例の PEM 電解槽がその通常の動作電流密度の $1/20$ で（すなわち 90 mA/cm^2 で）動作されることになったとしても、おそらく経済的に実行不可能ではあろうが、上記 PEM 電解槽は上記アルカリ電解槽によって経験されるものより高い電圧降下を依然として経験するであろうことが留意されるべきである。

【0083】

[096]これらの概念を要約すると、実施形態は、1 つ又は複数のガス生成電極が気泡のない又は実質的に気泡のない方式で動作する電気化学セル及び使用又は動作の方法に関わる。電気化学セルはガス生成電極間に存在する隔膜を有しない。電気化学セルは特定の触媒－電解質システムを利用することが好ましい。電気化学セルは：

40

- (i) 電解質濃度（例えば 1 つの例では KOH 濃度）；
- (ii) 電解質の温度；
- (iii) 電解質に印加される圧力；
- (iv) 電極間距離（例えばアノードとカソードとの間の距離）；及び
- (v) 電流密度

を含む、電気化学セルの異なる変数の最良の設定を決定するように最適化される。

電気化学セルの最適化のために、これらの変数のどの設定が電気化学セルのガス生成電

50

極による最適性能をもたらすかを決定することが必要とされる。

【0084】

[097]電極性能を最適化することにきわめて重要であると考えられている、これらの変数間の3つの主な関係があり、これらの関係は上記したように：電解質係数(EF)、電力密度係数(PF)及びクロスオーバー(CO)である。以下の条件が同時に満たされるときに、最大又は最適電極性能が生じる：

- EFが最大化され、
- PFが最小化され、且つ
- COが最小化される。

【0085】

[098]この手法によって実現されるエネルギー効率は、電極間の固体イオン交換膜の使用などの他の手法を使用して達成可能なものより実質的である可能性があるだけでなく、それらのエネルギー効率は、従来のセルにおいてエネルギー損失が通常最大である状況で、すなわち、より高い圧力及び／又は電流密度で最も増幅される可能性もある。

【0086】

[099]以上の掲載した5つの異なる変数(i)～(v)のうち、3つは物理的反応態様である—すなわち、(i)電解質濃度、(ii)温度及び(iii)圧力。しかしながら、その他の2つの変数は、事実上、工業量であり、且つ最適化を満足させる又は改善するために広範囲から設定されることができる、すなわち：(iv)電極間距離及び(v)電流密度。

【0087】

[0100]このことは、電解質係数(EF)が上記変数(i)～(iii)、すなわち(i)電解質濃度、(ii)温度及び(iii)圧力によってのみ決定されるので重要である。対照的に、電力密度係数(PF)及びクロスオーバー(CO)は主に、(iv)電極間距離及び(v)電流密度である、工業変数によって決定される。

【0088】

[0101]実際、電力密度係数(PF)は電解質係数(EF)の一方の成分、すなわち電解質伝導係数(CF)によって軽微に影響される一方、クロスオーバー(CO)は電解質係数(EF)の他方の成分、すなわちガス拡散及び溶解係数(GDDF)によって軽微に影響される。

【0089】

[0102]したがって、一般に、電解質係数(EF)がどこで最大になるであろうかという点では自然及び物理の法則によって制限される。しかしながら、電力密度係数(PF)及びクロスオーバー(CO)は、事実上、最適化のために決定又は設定されることができる。言い換えれば、電解質係数(EF)がどこで最大になるであろうかを見つけ、次いで工業量の利用可能な制御又は自由を使用して、電力密度係数(PF)及びクロスオーバー(CO)を同時に最小にさせる(COの場合にはゼロにさせる)又は同時にできる限り最小に近くさせることができる。

【0090】

[0103]特定の実施形態例で、本発明者らは、したがって、以下によってガス生成電極間の液体又はゲル電解質を有する液気電気化学セルにおいてエネルギー節減が実現されることができることを発見した：

(1)以下の目的で、セルにおけるガス源の内側に、そこに、それに隣り合って又はその近くに、自然か人為かの1つ又は複数の大きい、予め形成された又は既存の気泡(すなわち空隙容量(複数可)、又はガス領域、又はガス経路、又は気泡領域)を用意する：

- i. 液体電解質におけるガス溶解を低下させる又は最小化する、及び
- ii. 独立気泡形成を低下させる又は最小化する；

(2)自然か人為かの予め形成された又は既存のガス気泡(複数可)又は領域(複数可)を、電気化学セルの伝導路の外側に若しくは周辺に、又は電気化学セルの伝導路内で小横断面積だけを占有するように設け、その結果気泡の存在がセルの電気抵抗を実質的に増

10

20

30

40

50

加させず；

及び／又は状況で；

（３）セル内の物理条件及びセル設計が以下のように設定される；

i．電解質係数（ $E F$ ；例えば、単位： $L \cdot s / \Omega \cdot cm^3 \cdot mol$ ）が最大の合理的な程度に増加又は最大化される；並びに

ii．電力密度係数（ $P F$ ；例えば、単位： $mA^2 \cdot \Omega / cm^2$ ）及びクロスオーバー（ $C O$ ；例えば％）が最大の合理的な程度に低下又は最小化される。

【００９１】

[0104] 特定の実施形態例で、本発明者らは、この手法によって実現されるエネルギー効率が、電極間の固体イオン交換膜の使用などの他の手法を使用して達成可能なものより実質的であることができるだけでなく、エネルギー効率が、従来のセルにおいてエネルギー損失が通常最大である状況で、すなわち、より高い圧力及び／又は電流密度で最も増幅されることもできるとさらに理解した。

【００９２】

[0105] １つの態様例では、ガス生成電極間の液体又はゲル電解質を有する液気電気化学セルが提供され；

（I）伝導路の外側に若しくは周辺にある又は電気化学セルの伝導路内で小横断面積だけを占有する１つ又は複数の空隙容量が電解質の内側に、その部分的に内側に、それに隣り合っており又はその近くに設けられ、且つ

（II）セルにおける物理条件及びセル設計が；

i．電解質係数（ $E F$ ；単位： $L \cdot s / \Omega \cdot cm^3 \cdot mol$ ）が最大の合理的な程度に増加又は最大化される；並びに

ii．電力密度係数（ $P F$ ；単位： $mA^2 \cdot \Omega / cm^2$ ）及びクロスオーバー（ $C O$ ；％）が最大の合理的な程度に低下又は最小化される、ように設定される。

【００９３】

[0106] １つ又は複数の空隙容量は、１つ又は複数の空隙容量へのガスの移動を促進するために、ガス形成源に直接隣り合う、その隣に、又はその内側に配置されることが好ましいが排他的ではない。１つ又は複数の「空隙容量」は１つ又は複数の多孔質構造によって提供されることができ、多孔質構造は透気性材料であり得る。１つ又は複数の空隙容量を提供する１つ又は複数の多孔質構造又は透気性材料は好ましくは透気性且つ不透液性又は実質的に不透液性である。

【００９４】

[0107] １つ又は複数の空隙容量は、電解質に対して透過性ではない（すなわち不透液性）が気体の通過を収容又は許容する（すなわち透気性）透気性材料（すなわち多孔質構造）によって提供されることが好ましいが排他的ではない。したがって、１つの好ましい形態では、空隙容量は透気性且つ不透液性多孔質構造（複数可）又は材料（複数可）によって提供される。１つ又は複数の空隙容量は好ましくは非導電性である。

【００９５】

[0108] 水性液体電解質の場合には、１つ又は複数の空隙容量は、好ましくは、排他的ではなく、セルの動作中に液体電解質又はゲル電解質で満たされないままである、多孔質疎水性組立品、膜若しくは中空繊維、又はそのような構造の集合などの多孔質疎水性構造によって提供される。

【００９６】

[0109] 空隙容量又は１つ若しくは複数の空隙容量は「既存の気泡」、「予め形成された気泡」、「ガス領域」、「ガス経路」、「ガス空隙」、「人工気泡」又は「人為気泡」であると考えられてもよい。空隙容量又は１つ若しくは複数の空隙容量はセルの電気伝導路の外側に若しくは周辺にある、又は電気伝導路内で小横断面積だけを占有することが好ましい。別の例では、空隙容量の横断面積は、電極の表面から延びる垂直方向に対して、電気伝導路の横断面積より小さい。

【0097】

[0110]代替の好ましい実施形態において、空隙容量は、セルの伝導路における小横断面積の外側又は内側に静的に又は近静的に配置される1つ又は複数の自然気泡によって提供されてもよい。例えば、1つ又は複数の静的又は近静的な自然気泡は、セルの伝導路内の小横断面積の外側又は内側に設置される収容構造内に含まれても又は機械的に捕捉されてもよい。別の例では、1つ又は複数の自然な静的又は近静的気泡は、セルの伝導路における小横断面積の外側又は内側に単に形成されても又は設けられてもよい。

【0098】

[0111]1つの好ましい実施形態において、電気化学セルは、移動ガスを受け入れて収容し、以てセルの効率を改善するように構成される1つ又は複数の空隙容量を含む。例えば、水性液体又はゲル電解質を持つセルは、隔離され且つ付近の環境とガス接触していない薄い高疎水性平膜又は中空繊維膜の部分を含んでもよい。薄い高疎水性平膜又は中空繊維膜のそのような隔離部分は、動作中にセル内に徐々にではあるが不適時に発生されるガスを受け入れて収容するように配置されてもよい。周囲から隔離されることに加えて、疎水性膜内の空隙容量は互いからも隔離されてもよく、又は空隙容量は互いとガス接触していてもよい。

【0099】

[0112]疎水性膜はセルの電気経路の外側のセルの縁に設置されてもよく、又は疎水性膜は、例えば、電気経路に沿って長手方向の位置に配置され、以て電気抵抗のためにフットプリントを最小化してもよい。

【0100】

[0113]例えば、空隙容量（複数可）は、ニッケル水素、鉛酸又はリチウムイオン電池を含むがこれに限定されず、独立ガス気泡の非管理形成が電池に損傷を与える又は電池の性能を劣化させる可能性を有する、過充電時に電池内に徐々にではあるが不適時に生じられるガスを収容してもよい。そのような応用では、空隙容量は、事実上、ガス形成を抑制するために通常組み込まれる犠牲材料に置き換わっても又は部分的に置き換わってもよい。空隙容量（複数可）は、放電時にガスを除去する逆の再結合反応の前に形成される多量のガスを保持するように「バッファタンク」としてさらに作用してもよい。

【0101】

[0114]別の例では、空隙容量（複数可）は、電気泳動又は電気浸透セルの動作中に形成されるガスを収容し、以てセルの動作を改善してもよい。さらなる非限定例では、空隙容量（複数可）は、固体又はゲル電解質をもつ電気化学セルにおいて気泡形成の発生を停止させる又は最小化するように作用してもよい。

【0102】

[0115]空隙容量が液体媒体内の環境からガス隔離している場合でさえ、空隙容量が相当量のガスを受け入れることが依然として可能であることが理解されることになる。このことが生じることができる理由は、空隙容量内の内部ガス圧力が空隙容量のいわゆる「バブルポイント」を超える点まで空隙容量が移動ガスを必然的に且つ競合的に収容することになるからである。その段階で、空隙容量と周囲液体媒体との間の界面で、1つ又は複数の気泡が非管理方式で生ずることになる。したがって、空隙容量が液体又はゲル媒体内でガス隔離していてもよいという事実は、空隙容量が相当量のガスさえ受け入れて収容するのを妨げない。用語「バブルポイント」は、「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions」という名称の本出願人の国際公開第2015013764号に記載されている文脈で本明細書で使用され、同出願が参照により本明細書に援用される。

【0103】

[0116]別の好ましい実施形態において、空隙容量は移動ガスを単に受け入れて収容するだけでなく、代わりに又は付加的に、移動したガスをセルの別の部分から／に、又はセルへ／から完全に、例えば保持タンクに輸送するガス導管を形成する。例えば、空隙容量は、セルの電解質内で形成される不要ガスがセルから流出するように作用してもよい。

【0104】

[0117]例えば、空隙容量（複数可）は、ガス生成電極を含む電極間に存在する電解質から、セルの伝導路の外側に若しくは実質的に外側にあるセルの別の部分に、又はセルの外側にガスを輸送してもよい。他の例では、空隙容量は、電極間のセルの液体又はゲル電解質内の溶存ガスを連続的に除去し、以てセルの電気伝導率及びしたがって電力効率を改善するように作用してもよい。すなわち、空隙容量は、電解質を連続的に「脱気」し、そして空気中に溶存ガスを排出し、以て電解質の電気伝導率を改善するために使用されてもよい。

【0105】

[0118]他の例では、空隙容量（複数可）は、電解質内のガスの溶解を競合的に抑制し、以て電解質の電気伝導率を最大化するように作用してもよい。追加例では、空隙容量（複数可）は、セルへ特定の不活性ガスを搬送し、以て電解質を反動的に不活性であるガスで飽和させ且つ以てセルの総合効率を改善するように作用してもよい。

【0106】

[0119]別の好ましい実施形態において、空隙容量は電極と関連付けられてもよい。すなわち、空隙容量はガス拡散電極のガス側を形成してもよく、電極のガス側は電極間のセルの伝導路の外側に又は実質的に外側にあり、且つガス拡散電極のガス側はセルへの又はセルからのガスの移動を促進する。ガス拡散電極は電極で発生されるガスをセルから輸送するように作用してもよく、代替的に、ガス拡散電極はセルの外側からセルへガスを輸送するように作用してもよい。そのようなセルの例は「電子合成」又は「電子エネルギー」セルを含む。

【0107】

[0120]電気化学セルが少なくとも1つのガス拡散電極を含む実施形態において、セルは好ましくは、排他的ではなく以下の利点のうちの1つ又は複数を有する：

（1）以前は固体電極だけが実行可能又は経済的であったガス拡散電極の配備による種々の工業電気化学プロセスを便宜に且つ経済的に管理することができる能力；

（2）ガス拡散電極を活用する電気化学セルにおいて以前に可能であったより高い気体又は液体圧を印加することができる能力；

（3）ガス拡散電極を現在利用する工業電気化学セルにおける複雑且つ高価な均圧機器の必要性の排除。均圧機器は、液体電解質の漏洩に至るであろう、ガス拡散電極の気体及び液体側にわたる実質的な圧力差を回避するために必要であった；

（4）工業電気化学セル及び／又は装置における電極での（例えば対向電極での）エネルギー的に好ましいガス減極反応を便宜に且つ経済的に促進することができる能力であり、これはエネルギー効率の観点から魅力的であったが、以前は実行可能ではなかった；及び／又は

（5）障壁層又は膜が反応物／生成物ガスの輸送を許可するが水蒸気を排除するようにガス拡散電極に障壁層又は膜を加える可能性。

【0108】

[0121]セルは、「電解質係数」（ EF ；例えば、単位： $\text{mA} \cdot \text{mol} / \text{L} \cdot \text{s}$ ）が最大の合理的な程度に増加又は最大化される条件で動作されることが好ましいが排他的ではない。「電解質係数」（ EF ；単位： $\text{mA} \cdot \text{mol} / \text{L} \cdot \text{s}$ ）は、液体電解質におけるガス溶解及び拡散の程度に対する液体電解質の伝導容量の比率を反映する。複数のガスが関わる場合、「電解質係数」（ EF ；単位： $\text{mA} \cdot \text{mol} / \text{L} \cdot \text{s}$ ）は、液体電解質におけるガス溶解及び拡散の程度のガスのうちの全てに関する和に対する液体電解質の伝導容量の比率を反映する。

【0109】

[0122]したがって、上記した物理条件は、セルにおける電極間の液体又はゲル電解質のコンダクタンスを増加させる又は最大化するように設定されることが好ましいが排他的ではない。さらには、上記した物理条件は、電極間の液体又はゲル電解質におけるガスの溶解を低下させ又は最小化し、以て電解質の電気コンダクタンスを増加させる又は最大化す

るように設定されることが好ましいが排他的ではない。代替例では、上記した物理条件は、好ましくは、排他的ではなく、電極間の液体又はゲル電解質に溶解されるガスの拡散速度を低下させる又は最小化するために設定される。第3の代替例では、上記した物理条件は、好ましくは、排他的ではなく、動作中及び／又はエネルギー若しくは電力効率の観点からセルの効率を増加させる又は最大化するように、電解質におけるガスの溶解か電解質におけるガスの拡散速度か、又はそれらの適切な組合せを低下させる又は最小化するために設定される。

【0110】

[0123]したがって、自然に生じたか人為かの1つ又は複数の空隙容量、例えば既存の気泡、ガス領域又はガス経路は異なる例に配置されることができる：

10

(i) 電極間の電気伝導路の外側に、

(ii) 実質的に電極間の電気伝導路の外側に、

(iii) 部分的に電極間の電気伝導路の外側に、

(iv) 電極間の電気伝導路の周辺に若しくはそれに隣り合って、

(v) 電極間に且つ電気伝導路内に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有して

、
(vi) 電極間に且つ電気伝導路と平行に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有するように、

(vii) 電極間に且つ電極のうちの一方若しくは両方に垂直に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有するように、及び／又は

20

(viii) セルの液体電解質若しくはゲル電解質の内側に、その部分的に内側に、それに隣り合って若しくはその隣に。

【0111】

[0124]セルは、クロスオーバ(CO；例えば%)が最大の合理的な程度に低下又は最小化される条件で動作されることが好ましいが排他的ではない。クロスオーバ(CO；%)は、液体電解質におけるガス移動に起因して一方の電極から他方に横切るガスの百分率である。

【0112】

[0125]実施形態例では、クロスオーバ(CO)は好ましくは40%以下である。実施形態例では、クロスオーバ(CO)は30%以下、20%以下、15%以下、12%以下、10%以下、8%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下又は0.5%以下である。各場合で、クロスオーバ(CO)は0%以上である。別の例では、クロスオーバ(CO)は0%に等しい又は約0%である。

30

【0113】

高圧動作

[0126]実施形態例では、高圧で電気化学セルの動作を促進するための方法が、2016年12月14日に出願の「High pressure electrochemical cell」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

【0114】

40

[0127]特定の実施形態例で、本発明者らは、電気化学セルの動作が、本明細書に記載される条件で、多くの従来のシステムで実行可能であるより高い圧力で動作することが可能であるセルを可能にすることができることを発見した。付加的に、より高い圧力にはより大きなエネルギー効率及び／又はより高い電流密度が伴う。すなわち、特定の実施形態例で、本発明者らは、相当する従来のセルに対する、本明細書に記載される電気化学セル例を動作させる様式の利点が、これまで利用不可能又は実行不可能な圧力の条件で経済的に実行可能な動作を可能にするように、予想外に増幅されることを発見した。

【0115】

[0128]実施形態例の電気化学セルの印加圧力の増加は、アノード及び／又はカソードで収集される1つ又は複数のガスの純度を劣化させるべきではなく、少なくとも従来のセル

50

において観察される程度に近づくべきではない。その上、記載される方法で動作されると、そのようなセルは、相当する従来のセルより実質的に電気及びエネルギー効率的である。高圧での印加電流密度の増加も、ガス純度を従来のセルの場合のように劣化させるのではなく、漸次改善する効果を有することができる。これには高エネルギー効率及び／又は高電流密度が伴うことができる。この実現は、これまで利用不可能又は実行不可能な圧力及び／又は電流密度の条件で動作する新たな工業電子合成及び電子エネルギープロセスをもたらすことができるので、重要な実用性を有する。

【0116】

[0129] 本明細書で使用される「圧力」（「高圧」への言及を含む）は、別途明記しない限り、「ガス圧力」（例えばガス生成物（複数可）圧力）を指し、この圧力は「電解質圧力」（例えば液体電解質圧力）に必然的に類似する又は近いが、いくぶん下回ることが留意されるべきである。「電解質圧力」は「ガス圧力」プラス「膜の湿潤圧力」を超えるべきではない（さもなければ膜は漏れて／あふれることになる）。概して、例として、「ガス圧力」は「電解質圧力」を約 0.5 バール～約 1.5 バール下回るように典型的に設定される。

10

【0117】

[0130] 実施形態例では、高圧（すなわち圧力）は好ましくは 10 バール以上である。代替実施形態例では、高圧は好ましくは 20 バール以上、30 バール以上、40 バール以上、50 バール以上、60 バール以上、70 バール以上、80 バール以上、90 バール以上、100 バール以上、200 バール以上、300 バール以上、400 バール以上又は 500 バール以上である。

20

【0118】

[0131] 例えば、本発明者らは、注目すべきことに、国際公開第 2013/066331 号に及び書籍「Hydrogen Production by Electrolysis」、A. Godula-Jopek による (Wiley-VCH、2015) の 160～161 ページに記載されているように、高圧条件のアルカリ電解槽における (i) セパレータを通じたガスクロスオーバーの問題及び (ii) セパレータ全体のガス均圧の問題が、アノード及びカソードに適切なガス拡散電極を使用し、次いでセパレータを全面的に取り除くことによって、解決又は大幅に低減されることができ発見した。

30

【0119】

[0132] ガス拡散電極が適切に高い湿潤圧力を有し、そして電極の気体側に比べて液体の圧力差が決してその湿潤圧力を超えるようにはされない限り、ガスクロスオーバーが最小で且つ従来の電気化学セルにおいてより確実に少ない物理条件を見つけることが可能である。結果として、高圧で高純度のガスを生成することが可能になる。

【0120】

[0133] 例えば、国際公開第 2013/066331 号に及び書籍「Hydrogen Production by Electrolysis」、A. Godula-Jopek による (Wiley-VCH、2015) の 160～161 ページに記載されている、Avalence LLC によって開発された電解槽において観察されるように、隔膜、セパレータ又はイオン交換膜を取り除くことは、カソード液及びアノード液室の圧力を均一にすることに関連する困難も回避する。セパレータが取り除かれると、カソード液及びアノード液室は 1 つになり、その結果、少なくとも電解質に印加される圧力からは、カソードとアノードとの間に圧力差が存在することはできない。例えば、国際公開第 2013/066331 号に及び書籍「Hydrogen Production by Electrolysis」、A. Godula-Jopek による (Wiley-VCH、2015) の 160～161 ページに記載されているような、Avalence LLC によって開発された上述した電解槽において観察されるように、気泡形成を回避することと協力して、セパレータの取外しは、セパレータの細孔を占めるガス気泡に由来するクロスオーバーをさらに排除する。

40

【0121】

50

[0134]液体電解質における気泡の不在又は実質的な不在は、増加する電流密度が、「気泡過電圧」、「気泡カーテン」及び「空間率」影響から生じる電気抵抗増加及びエネルギー効率減少を生じさせないことをさらに意味する。この理由で、セル周囲で電解質を急速圧送する要件も低下した。代わりに、より高い電流密度（高圧で）が有益な効果を有しており、その効果は電極間の液体電解質における溶存ガスの移動に起因して起こるガスクロスオーバーの相対量を緩和する及び減少させること伴う。そのような移動の速度はセパレータを通じた気泡移動の速度より非常に小さいであろう。その速度はまた、温度、液体電解質における塩類の濃度、電極の分離の程度、液体電解質に印加される圧力などを含め、利用される物理条件によって固定される。その速度が固定されるので、電流密度を（高圧の状態）増すことによってガス発生全体の速度を増すことは、ガス生産全体の速度へのそのようなガスクロスオーバーの相対寄与を減少させるように作用する。そのようにする際に、総合電流密度が増すにつれて、この種類のガスクロスオーバーによって生じられる生成物ガスにおける不純物は、無視できるほどに小さいことも含み、より小さくなる。すなわち、高圧での電流密度の増加は発生されるガスの純度を増し、そしてこのことは高い総合電力効率で起こる。

10

【0122】

[0135]これらの性質は、現在は「高圧で高効率を有することは可能ではない」という趣旨の、米国エネルギー省の2015年次成果評価議事（水素生産及び運搬）におけるプロジェクトPD117のための発表の記載と際立った対照を示す。その上、これらの予想外の性質は、国際公開第2013/066331号に及び書籍「Hydrogen Production by Electrolysis」、A. Godula-Jopekによる（Wiley-VCH、2015）の160～161ページに記載されている、Avallence LLCによって開発された電解槽に例示される、高圧アルカリ電解槽における基本的障害を克服しており、同電解槽の動作は、効率的に印加されることができ電流密度（高圧で）及び圧力の増加がますます不純なガスに至るという事実のうちの両方で制限され（以て、最終的に、最大印加圧力を制限する）。

20

【0123】

[0136]これらの性質の結果として、本明細書に及び、参照により本明細書に援用される、2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」及び「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されている電気化学セル例は、予想外に、ガス圧縮機の必要性なしで、任意選択で高電流密度で且つ任意選択で高電力及びエネルギー効率で、高純度の高圧ガスを発生させるために使用されることができ。同様の原理が逆の状況、すなわち高電流密度で、高純度の高圧ガスを活用して、高電力及びエネルギー効率を達成する上述の種類の燃料電池に当てはまる。

30

【0124】

[0137]したがって、1つの態様において、実施形態は、ガス圧縮機なしで、液体電解質から高圧で1つ又は複数の高純度ガスを発生させる電気化学セルを提供する。セルは高電力及びエネルギー効率で動作することが好ましい。

40

【0125】

[0138]ガス生成電極ではガスの気泡は形成若しくは生成されない、又は実質的に形成若しくは生成されないことが好ましい。また、ガス生成電極と対向電極との間に、すなわちアノードとカソードとの間に配置される隔膜、セパレータ又はイオン交換膜がないことが好ましい。別の例では、方法は、電気化学セルに対するクロスオーバー（CO）が40%以下であるように電極間の電極間距離（ID）を選択すること及び／又は電流密度（CD）を選択することを含む。任意選択で、クロスオーバー（CO）は0%に等しい又は約0%である。1つの例では、1つ又は複数の空隙容量がガス生成電極に又はそれに隣り合って設

50

けられる。方法例は、 50 mA/cm^2 以上の電流密度で且つ10バール以上の圧力で電気化学セルを動作させることを含む。

【0126】

[0139]実施形態例では、ガスの高純度は好ましくは90%以上である。代替実施形態例では、ガスの高純度は好ましくは95%以上、97%以上、99%以上、99.5%以上、99.9%以上、99.99%以上、99.999%以上、99.9999%以上又は99.99999%以上である。別の例では、生成ガスは100%に等しい又は約100%の純度を有する。

【0127】

[0140]実施形態例では、高圧は好ましくは10バール以上である。代替実施形態例では、高圧は好ましくは20バール以上、30バール以上、40バール以上、50バール以上、60バール以上、70バール以上、80バール以上、90バール以上、100バール以上、200バール以上、300バール以上、400バール以上又は500バール以上である。

10

【0128】

[0141]別の態様において、電気化学セルは、高電流密度で且つガス圧縮機なしで液体電解質から高圧で高純度ガスを発生させる。

【0129】

[0142]別の例では、電気化学セルは、ガス圧縮機なしで液体電解質から高圧で高純度ガスを発生させるが、電気化学セルは、ガス拡散アノード及びガス拡散カソードのうちの少なくとも一方又は両方を結合し、その両方とも比較的高い湿潤圧力を有する。

20

【0130】

[0143]実施形態例では、高湿潤圧力は好ましくは0.2バール以上である。代替実施形態例では、高湿潤圧力は好ましくは0.4バール以上、0.6バール以上、0.8バール以上、1バール以上、1.5バール以上、2バール以上、2.5バール以上、3バール以上、4バール以上又は5バール以上である。

【0131】

[0144]実施形態例では、セル周囲で電解質を圧送する低減した又は軽微な要件だけが必要であり、電解質置換率は好ましくは1時間毎にセル容量の電解質の1置換未満である。代替実施形態例では、電解質置換率は好ましくは45分毎にセル容量の電解質の1置換未満、30分毎にセル容量の電解質の1置換未満、15分毎にセル容量の電解質の1置換未満、10分毎にセル容量の電解質の1置換未満、5分毎にセル容量の電解質の1置換未満、1分毎にセル容量の電解質の1置換未満、30秒毎にセル容量の電解質の1置換未満、5秒毎にセル容量の電解質の1置換未満又は1秒毎にセル容量の電解質の1置換未満である。

30

【0132】

[0145]さらなる態様例では、動作中に気泡のない又は実質的に気泡のない1つ又は複数のガス拡散電極をもつ、電気化学セル又は燃料電池などの電子合成又は電子エネルギーセルが提供され、セルは高圧及び／又は高電流密度で動作させられる。同様の原理が逆の状況、すなわち：上述の種類のセルが、任意選択で高電流密度で、高圧（圧縮機を使用して又は使用せずに得られる）で高純度ガスを活用して、以て、任意選択で、高電力及びエネルギー効率を達成することができる状況に当てはまる。

40

【0133】

[0146]これらの例は以下を提供する：

(1)セルのアノードとカソードとの間にイオン透過膜を含まず、且つガス圧縮機の必要なしで、液体又はゲル電解質から高圧で高純度ガス又は1つ若しくは複数の純ガスを発生させる電気化学セル。

(2)セルのアノードとカソードとの間にイオン透過膜を含まず、且つ気泡のない方式又は実質的に気泡のない方式で動作して、ガス圧縮機の必要なしで、液体又はゲル電解質から高圧で高純度ガス又は1つ若しくは複数の純ガスを発生させる電気化学セル。

50

(3) セルのアノードとカソードとの間にイオン透過膜を含まず、且つ気泡のない又は実質的に気泡のない方式で動作して、ガス圧縮機の必要なしで、液体又はゲル電解質から高圧で高純度ガス又は1つ若しくは複数の純ガスを発生させる電気化学セルであり、セルが：

i. 高電流密度及び／若しくは高エネルギー効率で；並びに／又は

ii. 電流密度の増加が生成ガスの純度の増加をもたらすように動作する。

突発且つ大間欠及び／又は揺動電流を伴う動作

【0134】

[0147]実施形態例では、間欠及び／又は揺動電流源で電気化学セルの動作を促進するための方法が、2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell that operates efficiently with fluctuating currents」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

【0135】

[0148]従来のアルカリ電解槽のような多くの既知のガス発生液体充填電気化学セルは、風力発電機、太陽パネル又は海洋波／潮力発電機のような再生可能エネルギー源によって供給されることがあるような、電気化学セルが極めて間欠的電流源に直接接続されると起こることがある電流の突然の且つ大きい増加を扱うことができない。電流の極度の急上昇の場合、そのようなセルにおいて大量のガスが非常に急速に生成されることがあり、潜在的な圧力バースト危険を生じさせ、その上、液体電解質をセルから潜在的に押し出し、以てセルに機械的にか電気化学的にか、又は両方で損傷を与える。

【0136】

[0149]多孔質電極が使用された場合、気泡の形成がこのように触媒に機械的に損傷を与え、触媒粒子の破碎又は侵食をもたらし得るので、細孔での突然の大規模気体発生を回避することも避けられない。突発電流サージによってセルが損傷を与えられ得る様々な他の手段がある。

【0137】

[0150]様々な特許が、電源電流があまりに強く急増したときに電源から液体充填セルを即座に又は漸次切り離す方法及び手順を教示している。例えば、米国特許出願公開第20140120388号は充電中の電池用の遮断スイッチについて教示しており、遮断スイッチの起動が、生成されることができるといづれかのガスの圧力に連係されている。米国特許出願公開第20120181992号は、間欠エネルギー源に接続される電池の電圧に連係される遮断スイッチについて教示している。米国特許出願公開第20110156633号は、損傷を回避するために、入力間欠電流の電圧を変調する太陽熱発電システムについて教示している。従来のアルカリ電解槽は典型的に約300mA/cm²の電流密度で動作されなければならない、電流又は電流密度のサージは同値のおよそ20～30%に制限されている。

【0138】

[0151]対照的に、特定の例で、本発明者らは、低電流密度で最も経済的に動作する、本明細書に記載される電気化学セル例が、予想外に、電流の著しく大きく且つ突然のサージ又は変動の条件で、以降の性能の目立つ劣化なしで又はほとんどなしで、動作されることができるとを発見した。

【0139】

[0152]実験により、本明細書に記載される電気化学セル例が、予想外の条件又は範囲で動作され、例えば数ミリ秒にわたって供給される、セルの通常の動作電流に比べて少なくとも25倍の電流サージを定常的に扱うことが示された。その上、試験により、電気化学セルがそのような規模のサージを、6ヵ月を超える期間にわたって、連続的に且つ中断なく印加される数秒の間隔で、電気化学的性能の目立つ劣化なく、繰り返し扱うことが示されたことが明らかになった。本発明者らの知識の限りでは、他のいかなるセル形式も、とりわけ他のいかなる液体含有セルもそのような性能が可能ではない。

【0140】

[0153]この真に注目すべき能力の原点は、液体内の新たに形成又は溶解されたガスが新たな気泡を形成するより、そのガスが大きい既存の気泡に連結することがエネルギー的により好ましいことにありとされる。その上、液体電解質内の溶存ガスの濃度も、予め形成された気泡付近で最小化されて過飽和レベル下に保たれるが、その理由は気泡が、過剰な気体分子が液相から迅速且つ容易に流出するために通ることができる追加の界面を提供するからである。したがって、余剰ガスが液相から流出する手近で且つ好ましい経路を気泡界面が提供するので、液体電解質が既存の気泡の近くで過飽和になることは事実上不可能である。

【0141】

[0154]したがって、ガス拡散電極のガス側又は領域などの「人工気泡」が液体含有セルにおけるガスの形成点の近くに存在すれば、新たに形成されたガスは、新たな気泡を形成する又は液体内に過飽和的に溶解するよりむしろ、その「人工気泡」に連結することが強く好まれる。その上、その「人工気泡」が相当な体積及び大きい気液界面を有すれば、その気泡は、液相において極めて突然に形成される可能性がある非常に大量のガスさえも収容及び吸収することができる。言い換えれば、ガス拡散電極のガス側によって表される「人工気泡」は、液相内で非常に急速に形成される相当量のガスさえも急速に同化及び除去するパuffaとして作用してもよい。このように、突然の大規模な気泡形成によって生じる可能性がある損傷は完全に排除されるか又は、少なくとも、相当な程度に緩和されることができる。

【0142】

[0155]さらには、ガス拡散電極のガス側によって表される「人工気泡」が液体電解質を通る電気伝導路の外側にあるので、大量のガスの突然の形成は必ずしも液体電解質の電気抵抗に実質的に影響を及ぼすわけではない。すなわち、突然の気泡形成の潜在的損傷作用が緩和されるだけでなく、セルの電気抵抗並びにそれゆえ電力及びエネルギー効率も実質的に無影響であることができる。言い換えれば、セルは、電流の突然の且つ大規模なサージの間、従来のセルに対して増幅したエネルギー効率で動作することが可能であり続ける。

【0143】

[0156]これらの実現は以下を提供する：

(1) 実質的な損傷を経験することなく印加電流の大きく且つ突然の増加及び／又は変動を受容する又は受けることが可能である液体又はゲル含有電気化学セルであり、セルが

i. 液体又はゲル電解質を通る電気伝導路の外側に、又は実質的に外側に、又は部分的に外側に、又は周辺に、又は内側であるが小横断面をもたらずだけで配置される又は設けられる1つ又は複数の空隙容量と；

i i. 集電器及び／又は電極と；

を含み、

i i i. 1つ又は複数の空隙容量は、印加又は供給電流の大きく且つ突然の増加及び／又は変動中に発生されるガスを収容することが可能であり；且つ

i v. セルにおける集電器及び／又は電極は、印加又は供給電流の大きく且つ突然の増加及び／又は変動を受容する又は受けることが可能である。

(2) 実質的な損傷を経験することなく印加又は供給電流の大きく且つ突然の増加及び／又は変動を受容する又は受けることが可能である液体又はゲル含有セルを製造するための方法であり、方法が：

i. 1つ又は複数の空隙容量を、液体又はゲル電解質の内側に、それに隣り合って又はその近くにであるが、液体又はゲル電解質を通る電気伝導路の外側に、又は実質的に外側に、又は部分的に外側に、又は周辺に、又は内側であるが小横断面をもたらずだけで配置する又設けるステップと；

i i. セル内に集電器及び／又は電極を設けるステップと；

を含み、

i i i. 1つ又は複数の空隙容量は、そのようなサージ中に発生されるガスを収容することが可能であり；且つ

i v. セルにおける集電器及び／又は電極は、そのようなサージに関連する電流を受容することが可能である。

【0144】

[0157]一実施形態例では、1つ又は複数の空隙容量は、本明細書に前述したように、移動ガスを単に受け入れて収容するだけでなく、代わりに又は付加的に、移動したガスをセルの別の部分から／に、又はセルへ／から完全に、例えば保持タンクに輸送するガス導管を形成する。例えば、空隙容量（複数可）は、セルの電解質内で形成される不要ガスがセルから流出するように作用してもよい。

10

【0145】

[0158]例えば、1つ又は複数の空隙容量は、電気化学セルの電解質内で急速に形成されるガスがセルから外部保持タンクへ流出する、又は大気中に排気されるように作用することができる。実施形態例では、1つ又は複数の空隙容量は、急速に且つ突然に形成されるガスを、電極間に存在する電解質から、セルの伝導路の外側に若しくは実質的に外側にあるセルの別の部分に、又はセルの外側に輸送することができる。

【0146】

[0159]そのような実施形態において、好ましくは、排他的ではなく、導管及び保持タンク又は外部大気を含め、総空隙容量は、電流の急速な且つ突然のサージによって生じられる可能性があるガス容量に対して大きい又は非常に大きい。すなわち、好ましくは、排他的ではなく、総空隙容量は、電気化学セル内で早急に且つ突然に形成される可能性がある大量の1つ又は複数のガスを直ちに吸収する容量を提供するようなものである。

20

【0147】

[0160]別の態様において、太陽熱駆動又は風力駆動又は海洋波／潮力駆動再生可能エネルギー源などの間欠、揺動又は再生可能エネルギー源を、電流（直流、例えば太陽パネルから、又は交流、例えば風力タービンから、であることができる）の顕著な変調又は調節なく、直接活用することが可能な気液電気化学セルが提供される。例えば、太陽発電機又は風力発電機又は海洋波／潮力駆動の電流出力をほぼ均一な強度の交流へ変換する代わりに、そのような発電機によって生成される間欠電流の生出力が、本明細書に記載される電気化学セル例によって直接活用されることができる。このことはいくつかのエネルギー損失を排除し、太陽発電機、風力発電機及び海洋波／潮力発電機などの再生可能エネルギー源のより効率的な使用を可能にする。

30

【0148】

高電力及び／又はエネルギー効率動作

[0161]本発明者らは、例えば、本明細書に及び、参照により本明細書に援用される、2016年12月14日出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」及び「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されている電気化学セルを、電気化学反応を促進するときに高電力及びエネルギー効率で動作させるための新たな方法及び／又はシステムを特定した。そのような応用では、電気化学セルは、液相反応を促進する電気化学セルに関連する固有エネルギー非効率性を最小化する又は、少なくとも、顕著に減少させるように作用することができる。例えば、そのような場合に気泡が有することがあるエネルギー消費影響が実質的に緩和されることができる。

40

【0149】

[0162]特定の実施形態例で、本発明者らは、そのような電気化学反応のために、セルが動作することができる可能な限り最大のエネルギー効率を表す、いわゆる「熱中性電圧」を下回る、それである、その付近である又はその近くであるセル電圧で反応を持続可能に

50

触媒することが可能である触媒が開発されることができるとをさらに認識した。潜在エネルギー効率を適切に実現するために、本実施形態のセルを利用することが必要とされてもよく、このセルは、さもないと存在したかもしれない本質的非効率性の最小化又は、少なくとも、顕著な低下をもたらす。電気化学反応は吸熱電気化学反応であることが好ましい。

【0150】

[0163]本明細書に記載される、周囲（例えば室）温度での又はその近くでの電気化学セル例の新たな動作の方法は、セルが低電流密度で経済的に実行可能に動作されてもよいという事実に基づく。新たな動作の方法は、本質的に吸熱である反応、すなわち熱を吸収する反応を促進するために活用されることもできる。このことが重要である理由は、その種類の反応のために、周囲（例えば室）温度で又はその近くで「熱中性」電圧を下回るセル電圧で反応を触媒する多くの触媒が利用可能であるかもしれないが、そうすることができるのも低電流密度でだけであるからである。

10

【0151】

[0164]したがって、本発明者らは、低電流密度で実行可能に動作するセル内で、低電流密度だけが生じる、周囲温度で又はその近くで、熱中性電圧を下回る、それである、その付近である又はその近くである動作電圧で適切な触媒を動作させることが、エネルギー効率的液気電気化学セルの開発への有用な手法を提供すると理解した。

【0152】

[0165]本発明者らは、固定電流密度では、そのようなセルの動作電圧が温度の上昇につれて下降することがあるとさらに理解した。すなわち、セルの温度を上昇させることによって、適切な触媒のために、熱中性電圧で、その付近で又はその近くでより高い電流密度が達成されることが可能である。セルが損傷又は障害なくより高い温度に耐えることが可能である限り、より高い温度でより高い電流密度で熱中性電圧で、その付近で又はその近くでセルを動作させることが可能である。

20

【0153】

[0166]したがって、本発明者らは、損傷又は障害なくより高い温度に耐えることが可能であるセル内で、より高い電流密度が生じる、より高い温度で、熱中性電圧を下回る、それである、その付近である又はその近くである動作電圧で適切な触媒を動作させることが、エネルギー効率的液気電気化学セルの開発への有用な手法を提供すると理解した。

30

【0154】

[0167]本発明者らは、「熱自己調整」として知られている、そのようなセルにおける熱管理への別の有用な手法が、セルの動作温度が熱パラメータに従って変化し且つ固定されないようにすることを伴うと付加的に理解した。すなわち、熱管理への有用な手法は、セルが「熱自己調整」の過程でセル自体の最適動作温度を見つけるようにすることを伴う。任意選択で、このことは、セルが断熱して包装された状態でなされてもよい。この手法は、必要に応じて特定の電流密度を印加することを伴う（適切な触媒の存在下で）。セルの温度で、印加電流密度が熱中性電圧より高いセルにおける電圧を生じさせれば、セルはそれ自体を漸次加熱することになる。セルがそれ自体を加熱するにつれて、セル電圧は典型的に下降することになる。印加された固定電流密度で、セル電圧が下降して熱中性電圧に、その付近に又はその近くになる時まで（断熱の質に応じて）、セルはそれ自体を加熱し続けることになる。その時点で、セルの温度は安定して、上昇しなくなるであろう。全過程の間に、セルは、断熱が許容する限り100%に近いエネルギー効率で動作するであろう。印加される電流密度がセル電圧を下降させて熱中性電圧を下回れば、上記の逆が起こることになる（セルの動作温度の低下を生じさせる）。

40

【0155】

[0168]図3を参照すると、電極及び電極間の電解質を備える電気化学セルの管理のための方法300が例示される。方法300は、ステップ310で、電気化学反応のために熱中性電圧である、それを下回る又はその付近である電気化学セルのための動作電圧を生じさせることを含む。動作電圧は、例えば、動作温度で動作電圧を生じさせる特定の電流密

50

度を印加することによって、間接的に印加されてもよい。ステップ 320 で、電気化学セルは動作電圧で且つ動作温度で動作されて、ステップ 330 で、電気化学反応をもたらす。電気化学反応は好ましくは吸熱電気化学反応又はさもなければ弱発熱電気化学反応である。動作電圧で電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方に触媒が適用される。

【0156】

[0169]したがって、電極と電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法が提供される。本方法は、熱中性電圧を下回る又はその付近である電気化学セルのための動作電圧を生じさせる、設定する、選択する又は印加することを含む。電気化学セルのための動作電圧は電気化学セルの動作温度に対して生じられ、設定され、選択され又は印加されることができる。動作電圧で且つ動作温度で電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方、そして任意選択で両方に触媒が好ましくは適用される。一例では、動作電圧は、例えば、動作温度に依存することができる電気化学セルへの動作電圧を生じさせる又は結果的に生じる又は印加する特定の電流密度を印加することによって、間接的に生じられる又は間接的に印加されることができる。

【0157】

[0170]特定の実施形態例で、本発明者らは、本明細書に記載される電気化学セル例が、例えば大規模且つエネルギー消費電気冷却システムの必要性を回避するように経済的に実行可能な方法で熱中性電位で、それを下回って又はその近くで動作されることができると理解した。この実現は、そのようなセルの熱管理及びエネルギー効率に対する重要な且つ広範囲の意味を有する。十分に高い温度で十分に強力な触媒により、参照により本明細書に援用される、2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」及び「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されている種類の電気化学セル例が、経済的に実行可能な方法で熱中性電位で、それを下回って又はその近くで動作されることができると理解した。

【0158】

[0171]特定の実施形態例で、本発明者らは、電極触媒水電解を促進する適切な触媒例を生成した。触媒（複数可）は、電気化学セルの動作電圧で好ましくは吸熱電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方又は両方に適用される。好ましいが非限定的な例では、触媒は以下の触媒材料のうちの1つ又は複数を含む：(i) Pt 黒、炭素材料に担持される Pt（例えばカーボンブラック上の Pt）、炭素材料上の Pt/Pd（例えばカーボンブラック上の Pt/Pd）、 IrO_2 及び RuO_2 を含むがこれらに限定されない、遊離か担持かの貴金属；(ii) (a) ナノ粒子ニッケル、(b) スポンジニッケル（例えばラネーニッケル）及び (c) 発泡ニッケルを含むがこれらに限定されないニッケル；(iii) NiMo 、 NiFe 、 NiAl 、 NiCo 、 NiCoMo を含むがこれらに限定されないニッケル合金；(iv) 限定することなく、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物及びそれらの組合せ；(v) NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 及び LiCo_2O_4 を含むがこれらに限定されないスピネル；(vi) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 及び $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を含むがこれらに限定されないペロブスカイト；(vii) ナノ粒子鉄粉末などを含むがこれらに限定されない鉄の他に鉄化合物；(viii) MoS_2 を含むがこれに限定されないモリブデン化合物；(ix) ナノ粒子コバルト粉末などを含むがこれらに限定されないコバルトの他にコバルト化合物；並びに (x) ナノ粒子マンガン粉末などを含むがこれらに限定されないマンガンの他にマンガン化合物。

【0159】

[0172]別の例では、触媒（複数可）は上記触媒材料のうちの1つ又は複数から成り、PTFE（例えば Sigma-Aldrich からのアルコールに 5% 分散）と混合されて

スラリーを生じさせる。スラリーは、好ましくは、排他的ではなく、電極（複数可）及び導体（複数可）へ層又は被覆で塗布、例えばナイフ塗布される。1つの特定の例では、乾燥後、触媒は約40重量%のPTFE、約60重量%の触媒材料を含む。

【0160】

[0173]触媒における構成材料の上記百分率は変更されることができ、そして触媒は機能的なままであることができる。例えば、乾燥時、触媒のための適切な範囲は：

約30重量%～約70重量%のPTFE、及び

約30重量%～約70重量%の触媒材料。

【0161】

[0174]別の例では、乾燥時、触媒のための適切な範囲は：

約5重量%～約95重量%のPTFE、

約5重量%～約95重量%の触媒材料。

【0162】

[0175]別の例では、触媒（複数可）は上記触媒材料のうちの1つ又は複数から成り、適切なカーボンブラック（例えばAkzo-Nobelによって供給される）と混合される。これらの成分は次いでPTFE（例えばSigma-Aldrichからのアルコールに5%分散）とさらに混合されてスラリーを生じさせる。スラリーは、好ましくは、排他的ではなく、電極（複数可）及び導体（複数可）へ層又は被覆で塗布、例えばナイフ塗布される。1つの特定の例では、乾燥後、触媒は、約50重量%のPTFE、約37.5重量%の無被覆カーボンブラック及び約12.5重量%の触媒材料を含む。

【0163】

[0176]触媒における構成材料の上記百分率は変更されることができ、そして触媒は機能的なままであることができる。例えば、乾燥時、触媒のための適切な範囲は：

約30重量%～約70重量%のPTFE、

約18重量%～約58重量%の無被覆カーボンブラック、及び

約3重量%～約23重量%の触媒材料。

【0164】

[0177]別の例では、乾燥時、触媒のための適切な範囲は：

約5重量%～約90重量%のPTFE、

約5重量%～約90重量%の無被覆カーボンブラック、及び

約5重量%～約90重量%の触媒材料。

【0165】

[0178]別の例では、電極間に配置されるイオン交換膜がない。別の例では、電極間に配置される隔膜がない。別の例では、電解質は液体電解質又はゲル電解質である。別の例では、電極のうちのいずれでも、生成ガス又は少なくとも1つのガスの気泡が生成若しくは形成されない、又は実質的にされない。

【0166】

[0179]熱中性電圧は、触媒及び関連する導体によって発生される熱が反応によって消費される熱に等しいセル電圧として定義される。触媒は、動作電圧で吸熱電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方に適用されることができる。吸熱電気化学反応が熱中性電圧で実施されれば、一定の時間にわたってセルへ投入されるエネルギーの全てが反応の生成物内のエネルギーに必然的に変換されるので、生成物への反応物の変換のエネルギー及び電力効率は定義上100%である。すなわち、セルに入力される総電気及び熱エネルギーは、周囲に放射される過剰入力エネルギーなしで、反応の生成物に存在する総エネルギーと一致される。しかしながら、反応が熱中性電圧を上回って実施されれば、過剰エネルギーが通常、熱の形態で発生される。反応が熱中性電圧を下回って実施されれば、システムによる自己冷却を回避するためにエネルギー、通常、熱が加えられる必要がある。

【0167】

[0180]熱中性電圧を上回ってのみ経済的に動作することができる従来のセルは、動作中

に適切な冷却システムによって除去されなければならない余熱を必然的に生じるであろう。チラーなどの冷却システムは典型的に高価且つエネルギー非効率的である。したがって、そのような従来のセルは、余熱を生じさせて無駄にする動作電圧で動作するだけでなく、その余熱を除去するためにさらなるエネルギーが費やされなければならない。結果的な相乗作用は、定期動作中にセルの総合エネルギー効率を劇的に減少させる影響を典型的に有するであろう。例えば、定期動作中に水素を0.5～10kg/日発生させる小規模水電解槽は、生成水素キログラム当たり75～90kWhを典型的に消費する。しかしながら、1キログラムの水素を製造するのに必要とするエネルギーは、実際には、たった39kWhである。この差は、発生される廃熱及びエネルギー非効率的なチラーが廃熱を除去する必要性にほとんど起因する。

10

【0168】

[0181]対照的に、熱中性電位で、それを下回って、その付近で又はその近くで動作する電気化学セルは、除去される必要がある実質的な余熱を生じさせない。電気化学セルが熱中性電位で、その付近で又はその近くで動作されることができれば、余熱はほとんど発生されず、正式な又は専用の冷却システムの必要なしに周囲に容易に失われていく。代替的に、余熱は、周囲温度より高い特定の動作温度を維持するために使用されることができる。電気化学セルが熱中性電位で動作されることができれば、周囲と交換される熱は全くない。電気化学セルが熱中性電位を下回って動作されることができれば、セル／システム温度を維持し且つセル／システムが冷却するのを防止するために、セル／システムに熱が印加されなければならない。

20

【0169】

[0182]しかしながら、そのような予想外の動作モードで、本発明者らは、そのような必要とされる熱が、電気を使用して、例えば抵抗加熱によって比較的容易に、効率的に且つ急速に生成されることができると理解した。その上、セル動作温度を維持するために必要とされるだけの熱のみを印加することが可能になり、以てセルがエネルギーを無駄にせず、可能である限り100%に近い効率で動作することを保証する。

【0170】

[0183]これらの手段によって、電気化学セルにおける電気化学反応の熱管理は、現在可能であるより大幅に単純且つ効率的な事項になり得る。事実上、電気化学セルにおける加熱の共通の且つ通常問題を含む現象は、熱中性電位を下回って経済的に実行可能な方法で動作するセルの利点に変えられることができる。すなわち、その加熱は、セルが可能な限り最大の効率で動作していることを保証するために活用されてもよい。そのような任意選択は、経済的に実行可能であるために高電流密度で動作しなければならない、及び／又は高動作温度で回復不能なほど損傷又は障害を与えられる可能性がある従来のセルには利用可能ではない。

30

【0171】

[0184]例えば、水電解は吸熱プロセスである。1kgの水素ガスを形成するために理論的に必要とされる39kWhのうち、33kWhは電気エネルギーの形態で供給されなければならない、そして6kWhは熱エネルギーの形態で供給されなければならない。

【0172】

40

[0185]既知の触媒は、典型的な周囲温度で熱中性電位以下で比較的低電流密度を産生するだけである。したがって、従来の水電解槽は、高電流密度で経済的に実行可能な方法でのみ動作されることができると、いかなる種類の設備をもってしてもこの効果を活用することができない。従来の水電解槽は必然的に熱中性電圧を十分に上回る動作電圧で動作しなければならない、余熱の形成を引き起こし、余熱はさらなるエネルギーペナルティで除去されなければならない。

【0173】

[0186]セルが熱中性電圧をいくぶん上回って動作する場合でさえ、発生される余熱が、付加的に印加される電気熱とともに、セルをより最適の動作温度にまで暖め、そして正式な又は専用の冷却システムの必要なしにセルをその温度に維持するように、セルは熱中性

50

電圧に十分に近いことになる。

【0174】

[0187]したがって、本発明者らは、そのような電気化学セルが、その電気部品によって生成される抵抗加熱が最小又は、より好ましくは、制御可能に低いように設計されれば、そのような抵抗加熱を使用して、電気化学セルをその動作温度に維持するために必要とされるだけの熱だけを印加することが可能になると認めた。このように、能動冷却の必要性は排除又は、少なくとも、実質的に減少されることができ。このことが重要である理由は、電気抵抗加熱の費用が能動冷却の費用より典型的に数桁安価であるからである。すなわち、そのような電気化学セルにおけるより高い総合熱効率を達成することが可能であるだけでなく、このことに、工業的応用では常に重要であるより低い経済的費用が伴うこともできる。

10

【0175】

[0188]要約すると、本発明者らは、上記要素の組合せが、吸熱反応のための電気化学気液セルが最小のエネルギーを浪費し且つ合理的に可能である限り100%に近い効率で又は、少なくとも、これまで実行可能であると判明したより100%に近い効率で動作することを保証することを可能にすることを発見した。これらの手段によって、電気化学セルにおける吸熱電気化学反応の熱管理は、現在可能であるより単純且つ効率的な事項になることができる。事実上、本実施形態は、電気化学セルにおける電気誘導加熱の共通の現象が困難な望ましくない問題からエネルギー及び費用節減の手段へ変えられる手段を提供する。すなわち、電気誘導加熱は、電気化学セルが最大の合理的なエネルギー効率で動作していることを保証するために活用されてもよい。

20

【0176】

[0189]これらの教示は、電気化学気液セルの熱管理、エネルギー効率及び資本費用に対する潜在的に重要な且つ広範囲の意味を有する。これらの任意選択は、高電流密度で実行可能にのみ動作する従来のセルにおいてこれまで利用可能ではなかった。特に、新たな手法は、余熱が浪費されるのではなく監視及び節約される必要がある有益な資源であることを教示する。

【0177】

[0190]本実施形態の利点は、吸熱プロセスである水電解の場合に特に明らかである。1 kgの水素ガスを形成するために理論的に必要とされる39 kWhのうち、33 kWhは電気エネルギーの形態で供給されなければならない、6 kWhは熱エネルギーの形態で供給されなければならない。しかし、本発明者らは、何時間もの試験にわたって約80℃においてわずか1.25 Vで持続された電気化学反応を促進する費用効果の高い水電解触媒を生成した。この動作電圧で、触媒は、10 mA/cm²の比較的低電流密度を発生させるだけである。熱中性電圧(80℃で1.47 V)で、この触媒系は、およそ48 mA/cm²の電流密度を発生させる。従来の水電解槽は、高電流密度でのみ実行可能に動作され得るため、いかなる種類の設備をもってしてもこの触媒によって生じる効果を活用することができない。従来の水電解槽は必然的に80℃で熱中性電圧を十分に上回る動作電圧で動作しなければならない、余熱の形成を引き起こし、余熱は次いで付加的に、さらなるエネルギーペナルティで除去されなければならない。対照的に、本電気化学セルは、本質的非効率性を減少させ、低電流密度で実行可能に動作し、生成された触媒を80℃で利用することができる。電気回路が制御可能に低い抵抗加熱を発生させるようにさらに構成される時、電気化学セルは付加的に、エネルギー消費電気冷却システムの必要性を回避するように動作されることができる。そのようなセルが熱中性電圧をいくぶん上回って動作する場合でさえ、発生される余熱が、付加的に印加される電気熱とともに、電気化学セルを温め、能動冷却システムの必要性なしに電気化学セルをその動作温度に維持するように、熱中性電圧に十分に近くしてもよい。例えば、本電気化学セルは、より高い温度(例えば150℃)に耐え、以て非常に高電流密度で熱中性電圧で、その付近で、又はその近くで、動作を許容するように製造されてもよい。本発明者らの知識の限りでは、既存の商用水電解槽も前に開示された商用水電解槽も、能動冷却システムの必要性を回避することができ

30

40

50

ず、その動作温度の維持のために電気加熱のみに依拠してきた。

【0178】

[0191]したがって、1つの態様において、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

i i. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

i i i. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

10

【0179】

[0192]電気化学セルは水電解槽として使用されることができ、吸熱電気化学反応は水電解である。セルは、存在する本質的非効率性を最小化する又は少なくとも減少させる能力、及び吸熱電気化学反応の熱中性電圧で、その付近で、又はその近くで、触媒によって発生される電流密度で実行可能に動作する能力を与える設計及び材料を利用することが好ましいが排他的ではない。セルは、少なくとも低電流密度で、吸熱電気化学反応の熱中性電圧を下回って、それで、その付近で、又はその近くで、吸熱電気化学反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を利用することが好ましいが排他的ではない。

【0180】

[0193]1つの例では、電気化学セルの管理のための方法であって、吸熱電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である動作電圧で電気化学セルを動作させるステップを含む方法が提供される。別の例では、電極と、電極間の電解質と、電気化学セルの動作電圧で吸熱電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方に適用される触媒とを備える電気化学セルが提供される。

20

【0181】

[0194]電極と電極間の電解質とを備える電気化学セルの管理のための方法は、吸熱電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である動作電圧で電気化学セルを動作させるステップを含むことが好ましい。少なくとも1つのガスが、吸熱電気化学反応から生成される。また、動作電圧で吸熱電気化学反応を促進するために、電極のうちの少なくとも一方に触媒が適用される。電気化学セルは、電極と、電極間の電解質と、電気化学セルの動作電圧で吸熱電気化学反応を促進するために電極のうちの少なくとも一方に適用される触媒とを備えることが好ましい。動作電圧は、少なくとも1つのガスを生成する吸熱電気化学反応のために熱中性電圧を下回る又はその付近である。

30

【0182】

[0195]1つの例では、動作電圧は熱中性電圧を下回る。別の例では、動作電圧は熱中性電圧である又はその付近である。別の例では、吸熱電気化学反応にヒータ又は発熱体（例えば電流から熱を生成する電気抵抗素子）から熱が印加されており、ヒータ又は発熱体は電気化学セル又はヒータ又は発熱体として作用するセルの部品を含んでもよい。別の例では、吸熱電気化学反応に電気抵抗加熱から熱が印加される。

【0183】

[0196]他の例では、付加的に又は代替的に、別の発熱化学反応からの熱、液体若しくは流体（セルの部品を越えて若しくは通って循環することができる）からの熱、1つのガス、複数のガス、若しくは空気（セルの部品を越えて若しくは通って循環することができる）からの熱、及び／又はセル上へ誘導若しくは集束される放射熱などの他の加熱手段によって、吸熱電気化学反応に熱が印加される。

40

【0184】

[0197]他の例では、付加的に又は代替的に、例えば放熱器を使用して、電気抵抗加熱、上流若しくは下流の廃熱、例えばフィッシャー・トロプシュ反応器の動作からの廃熱、別のプロセスの無関係の廃熱、及び／又は周囲空気の中の1つ又は複数から、吸熱電気化学反応に熱が印加される。

50

【0185】

[0198]電気化学セルは水電解槽とすることができ、この場合には、吸熱電気化学反応は水電解である。この場合には、触媒は電極触媒水電解を促進する。触媒は電極のうちの両方に適用されることができる。1つの例では、触媒は、水電解のために熱中性電圧を下回る動作電圧で水電解を促進する。別の例では、触媒は印加電流密度で熱を生成する。別の例では、電流密度は、電気化学セルを一定動作温度に又はその付近に維持するために変化される。別の例では、電流密度は波形で供給される。

【0186】

[0199]実施形態例では、低電流密度は 50 mA/cm^2 以下であることが好ましい。実施形態例では、低電流密度は、 40 mA/cm^2 以下、 30 mA/cm^2 以下、 25 mA/cm^2 以下、 20 mA/cm^2 以下、 18 mA/cm^2 以下、 16 mA/cm^2 以下、 14 mA/cm^2 以下、 13 mA/cm^2 以下、 10 mA/cm^2 以下、又は 5 mA/cm^2 以下であることが好ましい。

10

【0187】

[0200]実施形態例では、電気化学セルの動作温度は 20°C 以上であることが好ましい。実施形態例では、電気化学セルの動作温度は、 30°C 以上、 40°C 以上、 50°C 以上、 60°C 以上、 70°C 以上、 80°C 以上、 100°C 以上、 150°C 以上、 200°C 以上、又は 400°C 以上であることが好ましい。

【0188】

[0201]電気加熱は抵抗加熱であり、セルの電気部品内で印加されることが好ましいが排他的ではない。抵抗加熱は、電解質に接触している電気化学セル内の1つ又は複数の電気部品で起こり、その結果この加熱がセルの動作で利用されることが好ましいが排他的ではない。抵抗加熱は、部品の固有抵抗によって発生及び変調されることが好ましいが排他的ではない。代替例では、抵抗加熱は、電流の入力／出力における特定の波形の印加によって発生及び／又は変調される。

20

【0189】

[0202]任意選択で、電気化学セルは、電気化学セルを包む断熱によって部分的に又は完全にその周囲から断熱されることができ、断熱は、1つ又は複数の断熱材料を使用して包む。

【0190】

[0203]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

30

i. 吸熱電気化学反応のためにこれまでに達成可能な電気効率を改善し；

ii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

40

【0191】

[0204]実施形態例では、電気効率は、特定の時間にわたってセルによって発生される生成物内に組み込まれるエネルギーに対するセルへ投入されるエネルギーの比率として定義される。実施形態例では、電気効率は 70% を超えることが好ましい。他の実施形態例では、電気効率は、 75% を超える、 80% を超える、 85% を超える、 87% を超える、 90% を超える、 93% を超える、 95% を超える、 97% を超える、 99% を超える、又は 99.9% を超えることが好ましい。

【0192】

[0205]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

50

i. 周囲動作温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することを含み；

ii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

10

【0193】

[0206]触媒は電気触媒であり、アノード及び／又はカソードに適用され、アノード及び／又はカソード上で反応の過電圧を減少させる作用をすることが好ましい。

【0194】

[0207]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. 周囲温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することと、

ii. セルが、吸熱電気化学反応のためにこれまでに達成可能な電気効率を改善することを含み；

20

iii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0195】

[0208]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

30

i. 周囲温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することと、

ii. セルが、低電流密度で実行可能に動作すること、及び／又は損傷若しくは障害なく動作温度に耐えることが可能であることとを含み；

iii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

40

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0196】

[0209]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. セルが、セルを部分的に又は完全に断熱内に包むことによって、その周囲から断熱されることを含み；

ii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持する

50

ステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0197】

[0210]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. 周囲温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することと、

ii. セルが、セルを部分的に又は完全に断熱内に包むことによって、その周囲から断熱されることとを含み；

iii. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0198】

[0211]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. 周囲温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することと、

ii. セルが、低電流密度で実行可能に動作すること、及び／又は損傷若しくは障害なく動作温度に耐えることが可能であることと、

iii. セルが、セルを部分的に又は完全に断熱内に包むことによって、その周囲から断熱されることとを含み；

iv. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、

3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0199】

[0212]別の態様では、吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

i. 周囲温度で又はその付近で反応の熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な1つ又は複数の触媒を使用することと、

ii. セルが、低電流密度で実行可能に動作すること、及び／又は損傷若しくは障害なく動作温度に耐えることが可能であることと、

iii. セルが、吸熱電気化学反応のためにこれまでに達成可能な電気効率を改善することと、

iv. セルが、セルを部分的に又は完全に断熱内に包むことによって、その周囲から断熱されることとを含み；

v. この方法又はシステムは：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、
2. 適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み：これは、
3. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって行われる、方法又はシステムが提供される。

【0200】

[0213]別の態様では、水電解を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

(1) 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

(2) 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって、適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み；

(3) 任意選択で：

a) セルが、達成可能な電気効率を改善し；

b) セルが、周囲温度で又はその付近で熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な触媒を含み；任意選択でセルが：

(i) Pt 黒、炭素材料に担持される Pt (例えばカーボンブラック上の Pt)、炭素材料上の Pt / Pd (例えばカーボンブラック上の Pt / Pd)、 IrO_2 、及び RuO_2 を含むがこれらに限定されない、遊離か担持かの貴金属；

(ii) (a) ナノ粒子ニッケル、(b) スポンジニッケル (例えばラネーニッケル)、及び (c) 発泡ニッケルを含むがこれらに限定されないニッケル；(iii) NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo を含むがこれらに限定されないニッケル合金；(iv) 限定することなく、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、及びそれらの組合せ；(v) NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、及び LiCo_2O_4 を含むがこれらに限定されないスピネル；(vi) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、及び $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を含むがこれらに限定されないペロブスカイト；(vii) ナノ粒子鉄粉末などを含むがこれらに限定されない鉄の他に鉄化合物；(viii) MoS_2 を含むがこれに限定されないモリブデン化合物；(ix) ナノ粒子コバルト粉末などを含むがこれらに限定されないコバルトの他にコバルト化合物；並びに (x) ナノ粒子マンガン粉末などを含むがこれらに限定されないマンガンの他にマンガン化合物の触媒材料のうちの1つ又は複数を含む触媒を含み、

c) セルが、低電流密度で実行可能に動作すること、及び／又は損傷若しくは障害なく動作温度に耐えることが可能であり；並びに／或いは

d) セルが、セルを部分的に又は完全に断熱内に包むことによって、その周囲から断熱される、方法又はシステムが提供される。

【0201】

[0214]これらの実現は：

吸熱電気化学反応 (水電解など) を促進する電気化学セルのための熱管理方法又はシステムであって：

1. 反応のために熱中性セル電圧で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップと、

2. 電気抵抗加熱を含むがこれに限定されない電気加熱の印加によって、適切な動作温度で、その付近で、又はその近くで、セルを維持するステップとを含み；

3. 任意選択で：

i. セルが、達成可能な電気効率を改善し；

ii. セルが、周囲温度で又はその付近で熱中性電圧である、その付近である、又はその近くである少なくとも低電流密度で反応を促進することが可能な触媒を含み；これら

の触媒が、任意選択で：

(i) Pt 黒、炭素材料に担持される Pt (例えばカーボンブラック上の Pt)、炭素材料上の Pt/Pd (例えばカーボンブラック上の Pt/Pd)、 IrO_2 、及び RuO_2 を含むがこれらに限定されない、遊離か担持かの貴金属；

(ii) (a) ナノ粒子ニッケル、(b) スポンジニッケル (例えばラネーニッケル)、及び (c) 発泡ニッケルを含むがこれらに限定されないニッケル；(iii) NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo を含むがこれらに限定されないニッケル合金；(iv) 限定することなく、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、及びそれらの組合せ；(v) NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、及び LiCo_2O_4 を含むがこれらに限定されないスピネル；(vi) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、及び $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を含むがこれらに限定されないペロブスカイト；(vii) ナノ粒子鉄粉末などを含むがこれらに限定されない鉄の他に鉄化合物；(viii) MoS_2 を含むがこれに限定されないモリブデン化合物；(ix) ナノ粒子コバルト粉末などを含むがこれらに限定されないコバルトの他にコバルト化合物；並びに (x) ナノ粒子マンガン粉末などを含むがこれらに限定されないマンガンの他にマンガン化合物の触媒材料のうちの 1 つ又は複数を含み、

iii. セルが、低電流密度で実行可能に動作すること、及び／又は損傷若しくは障害なく動作温度に耐えることが可能であり；並びに／或いは

iv. セルが、セルを部分的に又は完全に断熱材料 (複数可) 内に包むことによって、その周囲から断熱される、方法又はシステムを提供する。

【0202】

高電流密度の動作

[0215] 実施形態例では、高電流密度でのセルの動作を促進する方法が、2016 年 12 月 14 日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

【0203】

[0216] 実施形態例では、高電流密度は 50 mA/cm^2 以上であることが好ましい。他の実施形態例では、高電流密度は、 100 mA/cm^2 以上、 125 mA/cm^2 以上、 150 mA/cm^2 以上、 200 mA/cm^2 以上、 300 mA/cm^2 以上、 400 mA/cm^2 以上、 500 mA/cm^2 以上、 1000 mA/cm^2 以上、 2000 mA/cm^2 以上、又は 3000 mA/cm^2 以上であることが好ましい。

【0204】

[0217] そのような高電流密度の動作では、この目的に対するセルの適合後、前述のセルは、同等の従来のセルに利用可能なものより実質的に高いエネルギー及び電気効率で動作してもよい。すなわち、適切に構成された、本明細書に記載される電気化学セル例の利点は、同等の従来のセルに対して高電流密度で最も強く増幅されてもよい。この発見は、多くの工業電子合成及び電子エネルギーセルが、最高の合理的な電流密度で動作することを目的とするので、重要な実用性を有する。したがって、実質的なエネルギー及び電気節減が達成されてもよい。

【0205】

[0218] さらに、経済的な実行可能性を達成するために高電流密度及び高エネルギー効率が必要な電気化学反応のために、この発見は、これまで利用不可能又は不実行可能であった新しい工業電子合成及び電子エネルギープロセスをもたらすことができる。

【0206】

[0219] 国際公開第 2013/185170 号、国際公開第 2015/013765 号、国際公開第 2015/013766 号、国際公開第 2015/013767 号、及び国際公開第 2015/085369 号に記載されている種類のセルを含むがこれらに限定されない、本明細書に記載される電気化学セル例の適合は、集電器、バスバー、電気接続部、

電源／受信器、及び他の部品に対する特別な設計又は修正を含んでもよい。例えば、前述の種類の子合成セルの電源内の選択された部品は、高電流密度を扱うために特別に設計されてもよい。実施形態例では、上記の種類の子の動作を促進する電源は、2016年12月14日に出願の「DC power supply systems and methods」のための本出願人の共存米国特許仮出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。同様に、高電流密度で電流を事実上分散させるために、必要とされる場合には、非対称形の導電性メッシュなどの新規な集電器が使用されてもよい。1つの特定の適合は、2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されている直列電気接続部の使用を含み、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

10

【0207】

[0220] 1つの態様例では、高電流密度で動作することが可能な巻心要素を有する渦巻電気化学セル、モジュール、又は反応器が提供され、巻心要素のまわりには、1つ又は複数の電極（例えばアノード又はカソードによって提供される少なくとも1つの電極対）が渦巻形に巻回されてもよい。少なくとも1つの電極対は、多電極アレイの一部を形成することができ、多電極アレイは、一連の平坦な可撓性のアノード及びカソードから構成されることができ、任意選択で、アノード及びカソードは渦巻形に巻回されることができる。「リーフ」は、1つ又は複数の電極、例えば1つの電極、1対の電極、複数の電極、又は何らかの他の形態の電極ユニットから構成される。リーフは可撓性としてよく、単体として繰り返されることができる。したがって、1つの例では、電極（複数可）は例えば少なくとも巻回されたときは可撓性である。いくつかの例では、巻回された後、電極（複数可）は、硬化プロセスを使用して硬化されてもよい。

20

【0208】

[0221] 例えば、リーフは：

2つの電極、例えば2つのカソード若しくは2つのアノード；

電極対、例えばアノード及びカソード；又は

上記のいずれかの複数を部分的に含む又はによって形成されることができる。

【0209】

[0222] 別の例では、リーフは、2つの電極間に気体又は流体チャネルを提供する電極ガスチャネルスペーサ（すなわち例えば多孔質ポリマー材料から形成されることができるスペーサ材料、層、又はシート）の両側に配置された2つの電極材料層（両方の層がともにアノード又はカソードとして使用される）を部分的に含む又はによって形成されることができる。

30

【0210】

[0223] 繰り返されたリーフは、一連の平板又は渦巻電極である多電極アレイを提供し、異なる極性の電極間（例えばアノードとカソードとの間）に介在する電気絶縁性の「流れチャネル」スペーサが、分離された液体チャネルを提供する。電気化学セル、モジュール、又は反応器はまた、任意選択で、エンドキャップと、1つ又は複数の外部要素とを含んでもよい。

40

【0211】

[0224] 実施形態例では、高電流密度を促進することが可能な渦巻電気化学セルのための巻心要素及びエンドキャップであって、巻心要素、エンドキャップ、及び／又は外部要素が、エンドキャップとして提供される（1次）バスバーなどの導電性素子を備え又は含み；導電性素子が、電極からの導電性端部、又は導電性端部の一部、又は電極、又は（2次）バスバーを受け取ることができ、この電極が可撓性電極であってもよく、電極は、平板配置であってもよい又は巻心要素のまわりに渦巻にされてもよい、巻心要素及びエンドキャップが提供される。別の実施形態において、導電性素子は、電極に対する導電性リップ、又は導電性リップの一部、又は電極、又は（2次）バスバーを提供することができ、電

50

極は可撓性電極であってもよく、任意選択で、電極は巻心要素のまわりに渦巻にされること
ができる。

【0212】

[0225]実施形態例では、すべてのアノード電極の集電器は、電極、リーフなどの組立品
の一方の側でそれらの電極の上に張り出すように配置され、すべてのカソード電極の集電
器は、アノード電極の他方の側でそれらの電極の上に張り出すように配置される。次いで
、張り出しているアノード電極はすべて、単一の電気接続部に組み合わせられ、張り出し
ているカソード電極はすべて、単一の電気接続部に別個に組み合わせられる。この手法に
よって複数のリーフが接続される場合には、この方法の結果、これらのリーフの並列電気
接続部をもたらす得る。

10

【0213】

[0226]これらの態様例では、例えば並列電気接続部で高電流密度を促進することが可能
な単一の電気取付部品にリーフ内の電極を適切に集める、グループ化する、又は集合させ
るために、可撓性の電極リーフを有する電気接続部を形成する方法が提供される。これら
の方法は、後述する手段の1つによって達成されることが好ましいが排他的ではない。

【0214】

[0227]例えば、1つの方法は、渦巻セルの一方の端部から延びる渦巻集電器間の金属性
のウェッジを互いにかみ合わせることに、次いで互いにかみ合わされたウェッジを、接続
バスが取り付けられた1次バスバーを介して電氣的に接触させることを含む（「ウェッ
ジ法」）。代替例では、集電器、互いにかみ合わされたウェッジ、及びリングがともにボ
ルト留めされてもよく、その場合この方法は「ボルトウェッジ法」として知られている：
代替的に、集電器、ウェッジ、及びリングはともに溶接されてもよく、その場合この方法
は、「溶接ウェッジ」法として知られている。ウェッジは中心リングから指状突出部内に
狭く配置されてよく、その場合この方法は、「ナローウェッジ法」として知られている。
代替的に、ウェッジは広く配置されてもよく、その場合この方法は、「ワイドウェッジ法
」として知られている。

20

【0215】

[0228]「ウェッジ法」に対する変形形態：

i. これらの方法では、アノード又はカソード電極、リーフなどからの張り出している
集電器は、1群の導電性粉末（「粉末法」）又は小型の顕微鏡的な球体（「球体法」）
、及びリング内へ落とされる。その後、粉末又は球体は、集電器及びリングに確実に機械
的及び電氣的に接触される。例えば、粉末又は球体は、集電器及びリングに溶接されてよ
く、以て1次バスバーをセルのエンドキャップとして生じさせる。

30

i i. 「はんだ法」：この方法では、アノード又はカソード電極、リーフなどからの張
り出している集電器は、導電性リングを取り囲む粉末状のはんだ内へ落とされる。その後
、はんだは、組立品を加熱することによって、集電器及びリングに確実に機械的及び電氣
的に接触される。

i i i. 「連続ウェッジ法」：この変形形態では、適切な厚さのワイア、例えば正方形
、方形、三角形、又は平坦なワイアが、リングの周りに巻回される。ワイアは、「ウェッ
ジ法」で使用される個別ウェッジに取って代わる。事実上、ワイアは連続ウェッジを形成
する。張り出している集電器は、連続ウェッジの上へ落とされ、その結果、集電器が連続
ウェッジと互いにかみ合い、集電器間の空間を埋める。その後、ワイアは、例えば組立品
を溶接することによって、集電器及びリングに確実に機械的及び電氣的に接触される。

40

i v. 「渦巻法」：この手法では、エンドキャップに設けられる又はそれ自体がエンド
キャップである円形の導体内に渦巻レッジを形成することによって、1次バスバーが製造
される。アノード又はカソード上の張り出している集電器は、渦巻レッジに整合するよう
に形成され、その結果、セルが渦巻にされたとき、張り出している集電器はレッジ上に落
ち、巻線プロセス中にレッジに確実に連続して溶接されることができる。

【0216】

[0229]これらの実現は以下を提供する：

50

(1) 電気化学反応のための電気化学セルであって：

巻回電極と；

電極の集電器に取り付けられたバスバーとを備え、集電器が渦巻であり、

バスバーが、高電流密度でセルの動作を提供するようなサイズ及び設計である、電気化学セル。

(2) 電気化学反応から化学反応生成物を形成する渦巻電気化学セルであって：

中心軸線のまわりの電極渦巻と；

エンドキャップと；

エンドキャップの一部として提供されたバスバーとを備え；

バスバーが電極の集電器に取り付けられ、集電器が渦巻であり、

バスバーが、高電流密度でセルの動作を提供するようなサイズ及び設計である、電気化学セル。

【0217】

高電圧の動作

[0230] 2016年12月14日に出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されているように、高電圧で動作する電気化学セル例が開示されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。1つの適合例は、セル例を電氣的に直列に配列することを含む。

【0218】

[0231] 実施形態例では、高電圧は2V以上であることが好ましい。他の実施形態例では、高電圧は、3V以上、5V以上、10V以上、25V以上、50V以上、100V以上、250V以上、500V以上、1000V以上、又は2000V以上であることが好ましい。

【0219】

[0232] 直列接続されたセルは、実質的により小さくより容易に接続された1次バスバーの使用を許容するという点で、渦巻形の関連する並列接続されたセルとは区別される。さらに、これらのセルは、前述の種類の渦巻セルを含む関連する並列接続されたセルによって一般に利用されるものより低い総合電流及び高い総合電圧の使用を許容する。これは、より低い総合電流が、より高い総合電流より小さい電気抵抗、したがってより小さい（熱）損失を提供するという点で、有利となり得る。さらに、低い総合電流及び高電圧を提供する電源は、一般に、高い総合電流及び低電圧を提供する電源ほど高価でない。実施形態例では、これらの種類の直列接続されたセルの動作を促進する電源は、2016年12月14日に出願の「DC power supply systems and methods」という名称の本出願人の共存米国特許仮出願に記載されており、同特許出願が参照により本明細書に援用される。

【0220】

[0233] 言い換えれば、直列接続を有するセルは、同等の総合有効電気化学的面積及び同じ電流密度を有する並列接続を有するセルより高い総合電圧でより低い総合電流を消費する。そのようにする際に、直列接続を有するセルは、大きい総合電流が必要とされるときに必要なものより小さい1次バスバーを必要とする。

【0221】

[0234] セル内の直列配置の他の利点は、以下を含む：

(1) 典型的に、同等の並列接続されたセルに比べて、直列接続されたセルにバスバーを接続する方がより簡単であり且つそれほど複雑でない。

(2) 直列接続されたセルは、電流の大きく且つ突然のサージを扱うことができる改善された能力を示す（システムが一般により低い総合電流で動作するため）。

(3) 直列接続されたセルは、総合電流が総合抵抗に影響を及ぼし、総合抵抗はセルの効率に関係するため、より高い固有抵抗の集電器の使用をさらに許容する。集電器がより

10

20

30

40

50

高い固有抵抗を有する場合でさえ、より低い電流はより低い総合抵抗をもたらし、以てセルの効率に対する実質的ペナルティを回避する。

【0222】

[0235]並列接続されたセルに対する直列接続されたセルの欠点は、寄生電流の存在を含む。

【0223】

[0236]一実施形態例では、電気化学反応のための複数の電気化学セルが提供される。複数の電気化学セルは、第1のカソード及び第1のアノードを含む第1の電気化学セルを備え、第1のカソード及び第1のアノードのうちの少なくとも1つはガス拡散電極である。複数の電気化学セルはまた、第2のカソード及び第2のアノードを含む第2の電気化学セルを備え、第2のカソード及び第2のアノードのうちの少なくとも1つはガス拡散電極である。第1のカソードは、電子伝導路によって第2のアノードに電氣的に直列接続されることが好ましい。

10

【0224】

[0237]第1のカソード及び第2のカソードでは電気化学反応の一部として化学還元が起こり、第1のアノード及び第2のアノードでは電気化学反応の一部として化学酸化が起こることが好ましい。特定の例では、第1のカソードがガス拡散電極である。別の例では、第1のアノードがガス拡散電極である。別の例では、第2のカソードがガス拡散電極である。別の例では、第2のアノードがガス拡散電極である。別の例では、第1のカソードと第1のアノードとの間に電解質が存在する。別の例では、第2のカソードと第2のアノードとの間にも電解質が存在する。

20

【0225】

[0238]第1のカソードと第1のアノードとの間に配置される隔膜又はイオン交換膜がないことが好ましい。また、第2のカソードと第2のアノードとの間に配置される隔膜又はイオン交換膜もないことが好ましい。別の例では、動作中に第1のカソードと第2のアノードとの間に電圧差がない。別の例では、動作中に第1のカソードと第2のカソードとの間に電圧差がない。

【0226】

[0239]セルの動作例では、第1のカソードで第1のガスが生成され、第1のカソードで形成される第1のガスの気泡が実質的にない、又は第1のガスの気泡が第1のカソードで形成されない。またセルの動作例では、第1のアノードで第2のガスが生成され、第1のアノードで形成される第2のガスの気泡が実質的にない、又は第2のガスの気泡が第1のアノードで形成されない。

30

【0227】

[0240]別の例では、動作中に第2のカソードで第1のガスが生成され、第2のカソードで形成される第1のガスの気泡が実質的にない、又は第1のガスの気泡が第2のカソードで形成されず、第2のアノードで第2のガスが生成され、第2のアノードで形成される第2のガスの気泡が実質的にない、又は第2のガスの気泡が第2のアノードで形成されないことが有利である。

【0228】

[0241]第1のカソードは透気性且つ不透液性であることが好ましい。一実施形態例では、第1のカソードは、透気性且つ電解質透過性の導電材料によって少なくとも部分的に提供される第1の電極と、透気性且つ電解質不透過性の材料によって少なくとも部分的に提供される第1のガスチャンネルとを含む。別の実施形態例では、第1のガスは、第1のガスチャンネル内で第1のカソードの長さに沿って輸送されることができる。別の実施形態例では、第2のアノードは、透気性且つ電解質透過性の導電材料によって少なくとも部分的に提供される第2の電極と、透気性且つ電解質不透過性の材料によって少なくとも部分的に提供される第2のガスチャンネルとを含む。第2のガスは、第2のガスチャンネル内で第2のアノードの長さに沿って輸送されることができる。

40

【0229】

50

[0242]一例では、第1のガスチャネルは、第2のガスチャネルに対向するように配置される。別の例では、第1のガスチャネル及び第2のガスチャネルは、第1の電極と第2の電極との間に配置される。第1のカソード及び第2のアノードは、平面とすることができる。第2のカソード及び第1のアノードもまた、平面とすることができる。第1のカソードは可撓性とすることができ、第2のアノードもまた可撓性とすることができる。

【0230】

[0243]実施形態例では、平板電気化学セル、モジュール、又は反応器内に可撓性リーフを電氣的に直列接続する好都合且つ効率的な構成、配置、又は設計；すなわち多電極アレイであって、各可撓性リーフが、その1つ又は複数の電極に付随する封止されたガスチャネル又はチャネルを備える、多電極アレイも提供される。

10

【0231】

[0244]1組の実施形態例では、両面電極リーフが使用される。これらのリーフは、2つの電極間に気体又は流体チャネルを提供するガスチャンネルスペーサ（すなわち例えば多孔質ポリマー材料から形成されることができるスペーサ材料、層、又はシート）を含む電極ガスポケットの両側に配置された2つの電極材料層を備える。リーフ内の結果的なガスポケットは、典型的にガスポートを具備する。両面電極リーフの上面の集電器は、リーフの一方の側でそれらの電極の上に張り出すように配置され、リーフの底面の集電器は、リーフの他方の側でそれらの電極の上に張り出すように配置される。結果的なリーフが平板の多リーフ配置に均一に積層され、透液性の「流れチャネル」スペーサによって分離されたとき、張り出している集電器をスタックの両側で対に組み合わせることによって電気接続が形成される。すなわち、1つのリーフの上部電極は、そのリーフの上又は下にあるリーフの上部電極に接続され、2つのリーフの底部電極はまた、スタックの他方の側で互いに別個に接続される。この接続方法は、リーフのスタックの全長にわたって継続され、その結果スタック内のすべてのリーフが別のリーフに対する配置で接続される。この手法によって接続される複数のリーフの結果、スタック内の電極の直列電気接続が生じる。リーフ間の体積が液体又はゲル電解質によって満たされるとき、結果的なセルは、「側面接続された直列セル」として知られている。

20

【0232】

[0245]さらなる実施形態例では、電極リーフは、2つの別個の近接するガスポケットを備え、各ガスポケットには、その外側（すなわち隣り合うガスポケットとは反対側）に設けられた多孔質電極が付随する。次いで、可撓性であり得る結果的なリーフは、その上部に電極を有する積層配置を備え、その下に1つのガスポケットがあり、それに続いてその下に第2の別個のガスポケットがあり、それに続いてその下でリーフの底部に第2の電極がある。ガスポケットはそれぞれ、ガスポケットを上向きに保持するためにガスポケット内にガスチャネルスペーサを含んでもよく、各ガスポケットは典型的にガスポートを具備する。次いで、リーフの上部及び底部の2つの多孔質電極は、例えば2つのガスポケット又は2つのガスポケットの側面の回りを通過する金属相互接続によって、互いに電氣的に接続される。そのような各リーフ内の2つのガスポケットは、互いから封止されており、これは一方のポケット内のガスが近接するポケット内へ進むことができず、逆も同様であることを意味する。次いで、この種類の2つのガスポケットを有する両面リーフは、互い重なって積層され、これらのリーフ間に透液性の「流れチャネル」スペーサがあり、以て複数のリーフを有する直列接続された「スタック」を生じさせる。リーフ間体積が液体又はゲル電解質によって満たされるとき、この種類の結果的なセルは、「バイポーラ直列セル」として知られている。

30

40

【0233】

[0246]上述した渦巻セルなどの同等の並列接続されたセルに比べてこの種類の直列接続されたセルが有する主要な利点は、これらのセルが1次バスバーに接続される方法を含む。

【0234】

[0247]前述のスタックのそれぞれの最上リーフの最上電極は、典型的にその長さに沿っ

50

て1次バスバーに接続され、1次バスバーは典型的に、スタックの上部の一方の縁部に沿って走る金属バーの形態をとる。最下リーフの最下電極は、典型的にその長さに沿って第2の1次バスバーに別個に接続され、第2の1次バスバーは、スタックの底部の一方の縁部に沿って走る金属バーの形態をとる。2つのバスバーは典型的に、外部電源が接続される接続点（正極及び負極）を形成する。上述したように、そのようなスタックのより低い総合電流及びより高い総合電圧のため、各バスバーは典型的に、同じ電流密度で同じ総合電気化学有効表面積の同等の並列接続されたスタック（前述の種類の渦巻セルなど）内のバスバーより少ない金属を含み且つ全体的により小さい。さらに、バスバーは線形ロッドであるため、典型的に溶接などの手段を電氣的に使用して接続するのがより簡単である。典型的に、前述の「ウェッジ法」、「ボルトウェッジ法」、「溶接ウェッジ法」、「ナロー又はワイドウェッジ法」、「粉末法」、「球体法」、「はんだ法」、「連続ウェッジ法」、又は「渦巻法」などのバスバーの取付けのための複雑な技法を使用する必要性はない。

10

【0235】

[0248]さらなる例では、直列接続されたリーフスタックが渦巻セルに巻回されてもよい。多孔質流れチャンネルスペーサの「トリコット」パックが、スタック内に選択された数のリーフを収容するように構築されてもよく、これらのリーフのガスポケット（複数可）はそれぞれ、ガスポートを具備する。次いで、トリコットパック及びリーフは、中心巻心要素のまわりに巻回され、中心巻心要素は、各リーフ上のガスポートを巻心要素内の関連するガス導管に接続するように構成されている。単一のガスポケットを囲む両面電極を備えるリーフが使用される場合には、渦巻に続いて、リーフスタックの両側に、隣り合うリーフ上の上部電極及び下部電極の対の電気接続が形成され、以て渦巻アーキテクチャを有する「側面接続された直列セル」を生成する。2つの隣り合うガスポケットを囲む両面電極を備えるリーフ（上部電極と下部電極との間に電気相互接続を有する）の場合には、結果的な組立品は、渦巻アーキテクチャを有する「バイポーラ直列セル」を提供する。

20

【0236】

[0249]これらの手法は以下を提供する：

（1）電気化学反応のための電気化学セルであって：

電極リーフのスタックを備え；これらの電極リーフが、
介在する電気絶縁性の透液性スペーサによって互いから分離されており；
個々のリーフが、直列電気配置で互いに接続されている、電気化学セル。

30

（2）電気化学反応のための電気化学セルであって：

電氣的に直列接続された電極リーフのスタックを備え；
スタック内の最上リーフ内の最上電極に1次バスバーが電氣的に取り付けられ、
スタック内の最下リーフ内の最下電極に別個の1次バスバーが電氣的に取り付けられ

、
バスバーが、高電流密度でセルの動作を提供するようなサイズ及び設計である、電気化学セル。

【0237】

さらなる実施例

40

[0250]以下のさらなる実施例は、特定の実施形態についてのより詳細な議論を提供する。さらなる実施例は、本発明の範囲を限定するものではなく、単に例示的であるものと意図される。

【0238】

実施例1：空隙容量及びそれらの配置

[0251]電解質、例えば液体電解質に対して透過性ではないが気体の通過を収容又は許容する多孔質構造によって空隙容量（複数可）が提供され、すなわち多孔質構造は不透液性且つ透気性であることが好ましいが排他的ではない。水性液体電解質の場合には、空隙容量（複数可）は、セルの動作中に液体電解質で満たされないままである、多孔質疎水性組立品、膜、若しくは中空繊維、又はそのような構造の集合など、例えばPTFEから形成

50

された多孔質疎水性構造によって提供されることが好ましいが排他的ではない。そのような場合には、空隙容量は、「人工気泡」又は「人為気泡」であると考えられてもよい。「人工気泡」又は「人為」気泡は、セルの電気伝導路の外側にある、又は電気伝導路内で小横断面積若しくはフットプリントだけを占有することが好ましい。

【0239】

[0252]代替の好ましい実施形態において、空隙容量は、セルの伝導路における小横断面積又はフットプリントの外側又は内側に静的に又は近静的に配置される1つ又は複数の自然気泡によって提供されることができる。例えば、1つ又は複数の静的又は近静的な自然気泡は、セルの伝導路内の小横断面積又はフットプリントの外側又は内側に設置される収容構造内に含まれても又は機械的に捕捉されてもよい。別の例では、1つ又は複数の自然な静的又は近静的気泡は、セルの伝導路における小横断面積又はフットプリントの外側又は内側に単に形成されても又は設けられてもよい。

10

【0240】

[0253]一実施形態において、電気化学セルは、移動ガスを受け入れて収容し、以てセルの効率を改善するように構成される1つ又は複数の空隙容量を含む。

【0241】

[0254]図4を参照すると、例えば、アノード110とカソード120との間に水性液体又はゲル電解質105を有する電気化学セル100は、1つ又は複数の平膜130、例えば隔離され且つ膜130のまわりの環境とガス接触又は連通していない薄い高疎水性平膜又は中空繊維膜の短い部分を含んでもよい。膜130は、1つ又は複数の空隙容量を提供する。薄い高疎水性平膜又は中空繊維膜の隔離された部分は、動作中にセル内に徐々にではあるが不適時に発生されるガスを受け入れて収容するように配置されることができる。周囲から隔離されることに加えて、疎水性膜内の空隙はまた、互いから隔離されてもよく、又は互いとガス接触していてもよい。

20

【0242】

[0255]膜130は、電極間である電気伝導路（例えば伝導路が図5の面積125によって示されている）の外側又は周辺にあるセル100の縁部又は壁によって提供される位置140に又はその付近に設置されることができ、これらの電極はガス生成電極であることが好ましい。代替的に又は付加的に、疎水性膜130は、電気伝導路に対して平行若しくは実質的に平行である又は電気伝導路に沿っている例えば長手方向の場所又は位置150に配置され、以て低減された又は最小の電気抵抗のために膜130の横断面積又はフットプリントを最小化することができる。膜130の位置又は場所150はまた、ガス生成電極のうちの1つ又は複数に直交している又は実質的に直交している、すなわちアノード110及び／又はカソード120に直交しているものと考えられることができる。

30

【0243】

[0256]例えば、空隙容量（複数可）を提供する適切な多孔質構造又は膜は、ニッケル水素、鉛酸、又はリチウムイオン電池を含むがこれに限定されず、独立ガス気泡の非管理形成が電池に損傷を与える又は電池の性能を劣化させる可能性を有する、過充電時に電池内に徐々にではあるが不適時に生じられるガスを収容してもよい。そのような応用では、空隙容量は、事実上、ガス形成を抑制するために通常組み込まれる犠牲材料に置き換わっても又は部分的に置き換わってもよい。空隙容量（複数可）は、放電時にガスを除去する逆の再結合反応の前に形成される多量のガスを保持するように「バッファタンク」としてさらに作用してもよい。

40

【0244】

[0257]別の例では、空隙容量（複数可）は、電気泳動又は電気浸透セルの動作中に形成されるガスを収容し、以てセルの動作を改善してもよい。さらなる非限定例では、空隙容量（複数可）は、固体又はゲル電解質を有する電気化学セルにおいて気泡形成の発生を停止させる又は最小化するように作用してもよい。ガス生成電極で生成されるガスの気泡が実質的にないことが好ましい。

【0245】

50

[0258]形態例では、1つ又は複数の空隙容量は：電解質の内側に、その部分的に内側に、若しくはそれに隣り合って配置される；及び／又はガス生成電極のうちの1つ又は複数に又はそれに隣り合って設置される。

【0246】

[0259]空隙容量（複数可）が液体媒体内の環境からガス隔離している場合でさえ、空隙容量（複数可）が相当量のガスを受け入れることが依然として可能であることを理解されたい。このことが生じることができる理由は、空隙容量内の内部ガス圧力が空隙容量のいわゆる「バブルポイント」を超える点まで空隙容量（複数可）が移動ガスを必然的に且つ競合的に収容することになるからである。その段階で、空隙容量と周囲液体媒体との間の界面で、1つ又は複数の気泡が非管理方式で生ずることになる。したがって、空隙容量（複数可）が液体又はゲル媒体内でガス隔離していてもよいという事実は、空隙容量（複数可）が相当量のガスさえ受け入れて収容するのを妨げない。

10

【0247】

[0260]第2の好ましい実施形態において、空隙容量（複数可）を提供する膜（複数可）は、移動ガスを単に受け入れて収容するだけでなく、付加的に又は代わりに、移動したガスをセルの別の部分から／に、又はセルへ／から完全に輸送するガス導管を形成する。例えば、空隙容量（複数可）は、セルの電解質内で形成される不要ガスがセルから流出するように作用することができる。

【0248】

[0261]図5を参照すると、例えば、1つ又は複数の空隙容量（複数可）を提供する膜160は、ガス生成電極110、120間に存在する電解質105から、セル100の伝導路の外側に若しくは実質的に外側にあるセル100の別の部分180に（例えば伝導路は面積125によって示されている）、又はセル100の外側170に、ガスを輸送することができる。

20

【0249】

[0262]したがって、例では、1つ又は複数の空隙容量130、160と、ガス生成電極110、120と、少なくともガス生成電極110、120間の電解質105とを備える、電気化学反応からガスを生成する電気化学セル100が提供される。動作中に、ガス生成電極110、120のうちの少なくとも一方に間欠又は揺動電流が供給され、ガスは、ガス生成電極110、120のうちの一方又は両方で生成され、1つ又は複数の空隙容量130、160によって受け取られる。

30

【0250】

[0263]例えば、空隙容量（複数可）を提供する膜（複数可）160は、ガス生成電極間の電解質内に徐々にではあるが不適時に生じられるガスのための経路を提供するように配置されることができる。例えば、このガスは、ニッケル水素、鉛酸、又はリチウムイオン電池を含むがこれに限定されず、独立ガス気泡の非管理形成が電池に損傷を与える又は電池の性能を劣化させる可能性を有する、過充電時に電池内に生じられる。そのような応用では、空隙容量は、事実上、ガス形成を抑制するために通常組み込まれる犠牲材料に置き換わっても又は部分的に置き換わってもよい。空隙容量（複数可）は、放電時にガスを除去する逆の再結合反応の前に形成される多量のガスを保持するように「バッファタンク」として作用するセル内の容積へガスを輸送してもよい。

40

【0251】

[0264]別の例では、空隙容量（複数可）を提供する膜（複数可）160は、ガス生成電極110、120間の電解質105から、セルの電気伝導路の外側にあるセル100の別の部分180に、又はセルの外側170に、ガスを輸送することができる。例えば、電気泳動又は電気浸透セルの動作中、以てセルの動作を改善する。さらなる非限定例では、この種類の空隙容量（複数可）は、固体又はゲル電解質を有する電気化学セルにおいて気泡形成の発生を停止させる又は最小化するように作用してもよい。

【0252】

[0265]他の例では、空隙容量（複数可）は、ガス生成電極間の電気化学セルの液体又は

50

ゲル電解質内の溶存ガスを連続的に除去し、以てセルの電気伝導率及びしたがって電気効率を改善するように作用することができる。すなわち、空隙容量（複数可）は、電解質を連続的に「脱気」し、空気中に溶存ガスを排出し、以て電解質の電気伝導率を改善するために使用されることができる。

【0253】

[0266]したがって、図4及び図5は、1つ又は複数の空隙容量、例えば多孔質構造、既存の気泡、ガス領域、又はガス経路のための配置例を提供する。1つの例では、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、ガス生成電極（すなわちアノード110及びカソード120）間の電気伝導路の外側に、位置140に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、実質的に電極間の電気伝導路の外側に、位置140に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、部分的に電極間の電気伝導路の外側に、位置140又は外側位置170に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、電極間の電気伝導路の周辺に又はそれに隣り合って、位置140に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、電極間に且つ電気伝導路内に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有して、位置150に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、電極間に且つ電気伝導路と平行に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有するように、位置150に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、電極間に且つ電極のうちの一方又は両方に垂直に、電極間の電気伝導路に対して小横断面積を有するように、位置150に又はその近くに配置されることができる。さらなる例では、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、セルの液体電解質又はゲル電解質の内側に、その部分的に内側に、それに隣り合って、又はその近くに、位置140及び／又は位置150に又はその近くに配置されることができる。代替的に又は付加的に、膜130、160例によって提供される1つ又は複数の空隙容量は、電極に、その隣に、又はそれに隣り合って、及び電極間の電気伝導路の外側に、配置されることができ、例えば電極のうちの1つ又は複数に実質的に平行に且つ1つ又は複数の電極のガス側に配置されることができる。

【0254】

[0267]他の例では、空隙容量（複数可）は、電解質内のガスの溶解を競合的に抑制し、以て電解質の電気伝導率を最大化するように作用することができる。追加例では、空隙容量（複数可）は、セルへ特定の不活性ガスを搬送し、以て電解質を反応的に不活性であるガスで飽和させ且つ以てセルの総合効率を改善するように作用することができる。

【0255】

[0268]したがって、電気化学セルのガス生成電極間に電解質を有しており、電解質は液体電解質又はゲル電解質である、電気化学セルが提供される。電気化学セルは、電気化学セルによって生成されるガスを受け取る1つ又は複数の空隙容量を備え、1つ又は複数の空隙容量によって電解質内のガスの溶解が低減される又は回避される。さらに、ガス生成電極でガスの気泡が生成されない。

【0256】

[0269]形態例では、1つ又は複数の空隙容量は、電解質の内側に、その部分的に内側に、又はそれに隣り合って配置されることができる。1つの例では、1つ又は複数の空隙容量は、1つ又は複数の空隙容量へのガスの移動を促進し、その結果：

電解質係数（EF）が増大される／最大化される；

電力密度係数（PF）が低減される／最小化される；且つ

クロスオーバ（CO）が低減される／最小化される。

【0257】

[0270] 1つの例では、1つ又は複数の空隙容量は、電解質からセルの伝導路の外側にあるセルの別の部分に、ガスを輸送する。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、電解質からセルの外側に、ガスを輸送する。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、セルへ不活性ガスを輸送する。

【0258】

[0271] 別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、ガスに対して透過性であり且つ電解質に対して不透過性である多孔質構造によって提供される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、透気性且つ不透液性である多孔質構造によって提供される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、セルの動作中に電解質で満たされないままである多孔質疎水性構造によって提供される。

【0259】

[0272] 別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、既存の気泡、ガス領域、又はガス経路である。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、収容構造によって静的に配置される少なくとも1つの自然気泡によって提供される。

【0260】

[0273] 別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、電極間の電気伝導路の外側に配置される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、部分的に電極間の電気伝導路の外側に配置される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、電極間の電気伝導路の周辺に配置される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、電極間に且つ電極間の電気伝導路と平行に配置される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、電極間に且つ電極のうちの一方又は両方に垂直に配置される。

【0261】

[0274] 別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、少なくとも一方の電極の一部として一体形成される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、少なくとも一方の電極に又はそれに隣り合って配置される。別の例では、1つ又は複数の空隙容量は、ガス拡散電極のガス側を少なくとも部分的に形成する。

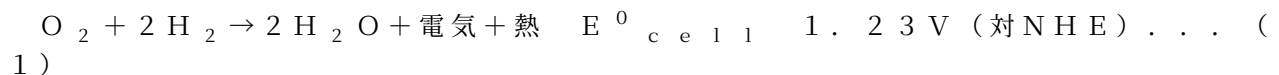
【0262】

[0275] 別の例では、電気化学セルの少なくとも一方の電極は、電解質に対して実質的に不透過性であり且つ少なくとも一方の電極のガス側に提供される非導電性の透気性材料と、少なくとも一方の電極の電解質側に提供される多孔質導電材料とを含む。

【0263】

実施例2：好ましい実施形態ではない水電解槽及び一体化された再生燃料電池電解槽。水電解中の熱中性電位を下回る動作

[0276] 一体化された再生（又は可逆性）燃料電池（URFC）は、2つのモード：（i）燃料電池モード（典型的に水素及び酸素からの電気及び熱の生成を含む）、及び（ii）電解槽モード（電気及び熱を使用する水素及び酸素の生産を含む）で動作することができる触媒を有する電気化学セルである。燃料電池モードでは、 $H_2 - O_2$ URFCは、以下の反応を実施する：



【0264】

[0277] E_{cell}^0 に対する正符号は、熱力学的に正反応が好まれて自発的に起こり、電気及び熱を発生させることを示す。逆の電解槽モードでは、 $H_2 - O_2$ URFCは、次の反応を促進する：



【0265】

[0278] E_{cell}^0 に対する負符号は、熱力学的には総括反応が好まれず、電流及び熱の印加によって駆動されなければならないことを示す。

【0266】

[0279]しかし実際には、今日の商用電解槽（好ましい実施形態ではない）は、動作中に熱の外部入力が必要としない。代わりに、今日の商用電解槽は、正味の熱を多くの場合大量に発生させ、この熱は、能動冷却システム、すなわち「チラー」によって除去されなければならない（科学出版物：J. O. Jensen、V. Bandur、N. J. Bjerrum、S. H. Jensen、S. Ebbesen、M. Mogensen、N. Trophøj、L. Yde、「Pre-Investigation of Water Electrolysis」、Publication PSO-F&U 2006-1-6287、RISO及びDanish Technical University、2008に記載されている）。

【0267】

[0280]このことが生じる理由は、それらの動作温度において、今日の商用電解槽（好ましい実施形態ではない）は、常に水電解（ 1.48 V ）のために「熱中性」電位を十分に上回って動作するからであり、この「熱中性」電位は、水電解が全体的な吸熱反応から発熱反応に切り換わる電圧である。図6に示すように、水電解は 1.48 V を下回ると吸熱性になり、これは水電解が生成する熱が不十分であり、その周囲からの熱を抽出し、以て「冷たくなる」ようにしなければならないことを意味する。 1.48 V を上回ると、水電解は発熱性になり、これは水電解が余熱を生成し、電解槽がその周囲に熱を放射し且つ「熱くなる」ようにすることを意味する。これは、水素ガスが 33.3 kWh/kg の電気エネルギー及び 6.1 kWh/kg の熱エネルギーを含むために起こる。 33.3 kWh/kg の電気エネルギーを提供するために必要とされる理論的に最小の電位は、「平衡」電圧であり、これは 25°C で 1.23 V である。追加の 6.1 kWh/kg の熱エネルギーを生成するためには、より高い電圧—熱中性電圧—が必要とされる。前者（ 33.3 kWh/kg ）は、「より低い加熱値」（又はLHV）の水素に対応し；両者の和（ $33.3 + 6.1 = 39.4\text{ kWh/kg}$ ）は、「より高い加熱値」（又はHHV）の水素に対応する。

【0268】

[0281]上記の量が知られているが、実際には、ほとんどの触媒が、室温で、特にアルカリ系で、熱中性電圧に又はその近くに水電解を促進する能力を有していない。

【0269】

[0282]水分解のための触媒材料は通常、駆動回路内の電気抵抗、電解質内のオーム抵抗、及び物質移動効果などの外的影響を最小化するため、低電流密度（例えば 10 mA/cm^2 ）で互いに比較されることに留意されたい。

【0270】

[0283]以下の例では、水電解中に熱中性電位を下回って動作する様々な触媒及び触媒の組合せによって被覆された延伸PTFE（ePTFE）膜電極を利用する隔膜のないアルカリ電解槽の実施形態例が記載されている。最も活性の触媒の組合せは、カーボンブラック上のPt（HER触媒材料）及び NiCo_2O_4 （OER触媒材料）を含み、これは電解槽モードにおいて 80°C で2.5時間後に 1.25 V で 10 mA/cm^2 を達成した。少量の NiCo_2O_4 をカーボンブラックに置き換えることで、一体化された再生水素酸素燃料電池電解槽を生成し、これは 80°C 及び 10 mA/cm^2 において燃料電池動作で 0.87 V を発生させ（ 74.4% のエネルギー効率、LHV）、電解槽モードにおける2時間の動作後に 1.27 V を消費した（ 92.1% のエネルギー効率、LHV）。燃料電池動作中に発生された熱が電解槽動作中にセルの温度を維持するために使用されたと仮定して、このセルの総合ラウンドトリップ効率は 68.5% であった。

【0271】

実施例3：熱中性電圧を下回って動作する触媒を使用して吸熱電気化学反応を促進する電気化学セルの実施形態例の効率的な動作。好ましい触媒及び触媒材料。

[0284]好ましい実施形態において、空隙容量は電極と関連付けられてもよい。すなわち、空隙容量はガス拡散電極のガス側を形成してもよく、電極のガス側は電極間のセルの伝導路の外側に又は実質的に外側にあり、且つガス拡散電極のガス側はセルへの又はセルか

らのガスの移動を促進する。ガス拡散電極は、電極で急速且つ突然に発生されるガスをセルから輸送するように作用してもよい。そのようなセルの例は、電子合成又は電子エネルギーセルを含む。

【0272】

[0285]本明細書に記載されており、全てが参照により本明細書に援用される国際公開第2013/185170号、国際公開第2015/013764号、国際公開第2015/013765号、国際公開第2015/013766号、国際公開第2015/013767号、国際公開第2015/085369号に記載されている種類のセルを含むがこれらに限定されない電気化学セル例は、参照により本明細書に援用される2016年12月14日出願の「Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density」という名称の本出願人の共存国際特許出願に記載されているように、高電流密度で動作するように修正されることができる。

10

【0273】

[0286]実施形態例では、電気化学セルは、エネルギー効率的に吸熱電気化学反応を促進する手段を提供する。

【0274】

[0287]この種類の動作を例示するために、アノード及びカソードである2つのガス拡散電極を含む水電解槽のための実施形態例を概略的に示す図7を考慮されたい。電解槽に対する標準的な動作電流は10mAであり（又は電流密度は10mA/cm²として表される）、且つ標準的な動作温度は80℃である。例示的な目的で、セルはアルカリ電解槽であり、すなわちセルは、電解質として水性水酸化カリウム、水性KOHを含むアルカリ溶液中で、以下に示すように半反応による電気化学水分解を促進する。（酸性又は中性電解質も適切な触媒とともに代替的に使用され得る）。

20

アノード： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

カソード： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $E_{\text{cell}}^0 = 1.23\text{V}$

【0275】

[0288]図7の電気化学セル1000は、以下の部品を備える：中心の貯水器1100は、左側の水のない水素収集室1110と、右側の水のない酸素収集室1120を有する。貯水器1100と水素収集室1110の間には、ガス拡散電極1130がある。貯水器1100と酸素収集室1120の間には、ガス拡散電極1140がある。ガス拡散電極1130及び1140の表面上に又は表面近くに、アノード及び／又はカソードに適用された適切な触媒1150を含む導電層がある。電池1160によって導電層1150に直流電流が印加されると、外側回路1170に沿って電子が流れる。この電流により、水がガス拡散電極1130（カソード）の水素とガス拡散電極1140（アノード）の酸素とに分解される。これらの表面に気泡を形成する代わりに、酸素及び水素は、ガス拡散電極の疎水性の孔1180を通してそれぞれ酸素ガス収集室1120及び水素ガス収集室1110内へ進む。液体の水は、ガス拡散電極のこれらの孔の疎水性表面及び水の表面張力により、水の液滴が水のバルクから切り離され、以てこれらの孔を通過するのを妨げるため、これらの孔を通過することができない。したがって、ガス拡散電極1130及び1140は、透気性且つ不透水性の障壁として作用する。

30

40

【0276】

[0289]好ましい例では、ガス拡散電極1130及び1140は、基板として、General Electric Energyによって生産されているポリプロピレン付きPreveil（商標）延伸PTFE（ePTFE）膜を有した（平均孔径0.2μm、バブルポイント1.0～1.2バール、浸水圧力4バール超）。これらの基板上に、触媒及び導電Niメッシュを含む導電層1150が堆積されている。Niメッシュは、200行／インチを有し、eForming Inc.社によって供給された。

【0277】

[0290]好ましい例では、カソードにおける1150内の水素発生触媒は、ナノ粒子カー

50

ボンブラック上に堆積された白金のナノ粒子（10重量%のPt）（例えばPremetek社によって供給される）が適切なカーボンブラック（例えばAkzo-Nobelによって供給される）と混合された混合物を含む。次いでこれら2つの成分は、PTFE（Sigma-Aldrichからアルコール中に5%の分散で供給される）とさらに混合され、スラリーを生じさせる。スラリーは、電極及び導体上へ1つの層として被覆され、例えばナイフ被覆され、この層は乾燥後、約50重量%のPTFE、約37.5重量%の被覆されていないカーボンブラック、及び約12.5重量%のPtで被覆されたカーボンブラックを含むことが好ましいが排他的ではない。重量による白金の被覆範囲は、約0.72gのPt/m²であり得る。

【0278】

[0291]好ましい例では、1140内（アノード側）の酸素発生触媒は、NiCo₂O₄のナノ粒子（例えばAmerican Elements社によって供給される）を含む。次いでNiCo₂O₄粉末は、PTFE（Sigma-Aldrichからアルコール中に5%の分散で供給される）とさらに混合され、スラリーを生じさせる。スラリーは、電極及び導体上へ1つの層として被覆され、例えばナイフ被覆され、この層は乾燥後、約50重量%のPTFEを含むことが好ましいが排他的ではない。重量によるNiCo₂O₄の被覆範囲は、約427gのNiCo₂O₄/m²であり得る。

【0279】

[0292]代替の好ましい例では、1140内（アノード側）の酸素発生触媒は、NiCo₂O₄のナノ粒子（例えばAmerican Elements社によって供給される）が適切なカーボンブラック（例えばAkzo-Nobelによって供給される）と混合されたものを含む。次いでNiCo₂O₄/カーボンブラック粉末は、PTFE（Sigma-Aldrichからアルコール中に5%の分散で供給される）とさらに混合され、スラリーを生じさせる。スラリーは、電極及び導体上へ1つの層として被覆され、例えばナイフ被覆され、この層は乾燥後、約50重量%のPTFEを含むことが好ましいが排他的ではない。重量による被覆範囲は、約328gのNiCo₂O₄/m²及び約57gのカーボンブラック/m²であり得る。

【0280】

[0293]さらなる代替の好ましい例では、1140内（アノード側）の酸素発生触媒は、上述した好ましい水素発生触媒と同じであった。すなわち、酸素発生触媒は、ナノ粒子カーボンブラック上に堆積された白金のナノ粒子（10重量%のPt）（例えばPremetek社によって供給される）が適切なカーボンブラック（例えばAkzo-Nobelによって供給される）と混合された混合物を含む。次いでこれら2つの成分は、PTFE（Sigma-Aldrichからアルコール中に5%の分散で供給される）とさらに混合され、スラリーを生じさせる。スラリーは、電極及び導体上へ1つの層として被覆され、例えばナイフ被覆され、この層は乾燥後、約50重量%のPTFE、約37.5重量%の被覆されていないカーボンブラック、及び約12.5重量%のPtで被覆されたカーボンブラックを含むことが好ましいが排他的ではない。重量による白金の被覆範囲は、約0.72gのPt/m²であり得る。

【0281】

[0294]上記のアノード及びカソード触媒を含む図7のセルは、6M KOHで満たされ、80℃で維持され、電極間距離（ID）は3mmであり、10mA/cm²の電流密度（CD）がセルに印加された。これらの条件は、参照により本明細書に援用される2016年12月14日出願の「Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されているように、電極間隔膜なしで、ガス拡散電極を利用する、気泡のない又は実質的に気泡のない水電解セルの動作のための近最適条件に等しかった。すなわち、

i. 電解質係数（EF；単位：Ls/Ωcm³mol）は、合理的にできるだけ増大又は最大化され；

10

20

30

40

50

i i . 電力密度係数 (PF ; 単位 : $\text{mA}^2 \Omega / \text{cm}^2$) 及びクロスオーバ (CO ; %) は、合理的にできるだけ低減又は最小化され、その結果 :

i i i . 電極で形成されたガスは :

a) ガス拡散電極の気液界面を既存の気相又は領域へ横切ることによって、ガス拡散電極の既存のガス領域に連結するように強く誘起された ;

b) (i) 液体電解質に溶解して移動すること ; 又は (i i) 新しい独立気泡を形成すること : を強く抑制された。

【0282】

[0295]これらの条件下での電気化学セルの電圧が、連続的に測定された。

【0283】

[0296]上記の触媒の組合せのうちの1つを有するセルが、室温で開始して、温度制御なしで $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で動作されたとき、セル電圧は、実験開始時の 1.40 V 超から、1時間後の 1.6 V 超まで上昇した。その時点で、セルは触るとはっきりと冷たくなっていた。

【0284】

[0297]セルが明白に「自己冷却」し、且つ環境からの熱を引き込んでいるため (吸熱反応の場合に予想される)、実験は、 80°C の温度を維持するように設定された温度制御水槽にセルを浸漬させて繰り返された。

【0285】

カーボンブラック (アノード) あり及びカーボンブラック (アノード) なしで触媒 : $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)} - \text{NiCo}_2\text{O}_4$ を有するセル

[0298]図8Aは、以下の触媒 : (i) $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)}$ 及び NiCo_2O_4 (アノード)、並びに (i i) $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)}$ 及び $\text{NiCo}_2\text{O}_4 / \text{カーボンブラック (アノード)}$ を有するセルに対する実験中の $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における電圧プロファイルを示す。前者の場合に対する遊び時の影響をさらに実証するために、水槽は温度の迅速な均衡化を保証するために断熱又は攪拌されなかった。

【0286】

[0299]図8Aに見ることができるように、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における上記のシステムのどちらの場合でも、電気化学セル電圧は最初におよそ 1.3 V で始まった (80°C でおおよそ 1.17 V への水電解のためのセル電圧の下降と一貫しているはずである)。次いで電圧は、2.5時間の動作中に $1.245 \sim 1.275 \text{ V}$ の領域に下降した。 $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)} - \text{NiCo}_2\text{O}_4$ (アノード) セルは、2.5時間後に平均およそ 1.25 V を達成し、 $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)}$ 及び $\text{NiCo}_2\text{O}_4 / \text{カーボンブラック (アノード)}$ セルは、2.5時間後に平均およそ 1.27 V を達成する。 1.47 V (80°C) の熱中性電圧で、セルはおよそ $48 \text{ mA} / \text{cm}^2$ を発生させた。

【0287】

[0300]図8Aのグラフの顕著な特徴は、上下に規則的に振動しているという事実である。これらの変動は、強く自己冷却する電気化学セルと、温度が 80°C を下回るたびにオンに切り換わる温度コントローラとの間の相互作用を反映する。各周期の底部は、ヒータコントローラ自体がオンに切り換わるのに十分にセルが自己冷却した点に対応する。各周期の頂部は、ヒータコントローラがセルを十分に加熱し、次いでヒータコントローラ自体がオフに切り換わる点に対応する。これらの変動は、 $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)} - \text{NiCo}_2\text{O}_4$ (アノード) の場合に、水槽の水が動作中に断熱又は攪拌されず、その結果加熱及び冷却動作がより積極的になったため、より極端になった。

【0288】

[0301]図8Bは、 80°C において $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で2.5時間の動作後の 80°C における2つのセルの線形掃引ボルタンモグラムを示す。見ることができるように、これらの曲線は、 $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)} - \text{NiCo}_2\text{O}_4 / \text{カーボンブラック (アノード)}$ セルによるおよそ 1.37 V でのより低い相対活量への湾曲を除いてほぼ同一である。 $\text{Pt} / \text{カーボンブラック (カソード)} - \text{NiCo}_2\text{O}_4 / \text{カーボンブラック (アノード)}$

10

20

30

40

50

ード)セルによるより低い相対活量への類似の湾曲は、図8Aの1.25時間のマークで起こった。これらの湾曲は、おそらくPt/カーボンブラック(カソード)–NiCO₂O₄/カーボンブラック(アノード)セルのアノードカーボンブラック中の炭素の腐食によるものである。この種類の炭素腐食は通常、セルの性能を劣化させることが予想されるはずであり、これは図8Bでおよそ1.37Vを上回り、且つ図8Aでおよそ1.25時間後に見られる。したがって図8A～図8Bのデータは、そのような炭素腐食が、少なくとも最初の1.25時間の動作にわたって1.37Vを下回るセル電圧では大きくないことを示唆する。

【0289】

[0302]図8Cは、2つのシステムの燃料電池としての性能を示す。見ることもできるように、Pt/カーボンブラック(カソード)–NiCO₂O₄/カーボンブラック(アノード)セルは、燃料電池挙動に非常に特徴的な線形掃引ボルタンモグラムの示し、10mA/cm²がおよそ0.87Vで発生された。対照的に、Pt/カーボンブラック(カソード)–NiCO₂O₄(アノード)セルは、燃料電池の働きを全く示さなかった。

【0290】

[0303]したがって、カーボンブラック上のPt(HER触媒材料)及びNiCO₂O₄(OER触媒材料)を有するセルは、80℃の電解槽として2.5時間後に1.25Vで10mA/cm²を達成した。これは、118%の水素のより高い加熱値(HHV)に対する効率に等しい。

【0291】

[0304]カーボンブラック上のPt(HER触媒材料)及びNiCO₂O₄/カーボンブラック(OER触媒材料)を有するセルは、80℃で一体化された再生水素酸素燃料電池電解槽として作用した。燃料電池モードで、このセルは、0.87Vで10mA/cm²を発生させており、これは、水素のより低い加熱値LHVに対する74.4%のエネルギー効率に等しい。電解槽モードで、このセルは、2.5時間の動作後に1.27Vで10mA/cm²を消費しており、これは、92.1%の水素のより低い加熱値LHVに対する効率(又はより高い加熱値HHVに対する116.5%の効率)に等しい。燃料電池動作中に発生される熱が電解槽動作中にセルの温度を維持するために使用されたと仮定すると、セルの総合ラウンドトリップ効率は68.5%であった。

【0292】

セルの際立った特徴例:

[0305]本出願人らの知識の限りでは、上記のセルは、ある程度の余地を残して、これまで開発された最も効率的な水電解槽及び一体化された再生燃料電池電解槽を構成する。

【0293】

[0306]参照により本明細書に援用される2016年12月14日に出願の「Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells」のための本出願人の共存国際特許出願に記載されているように、本実施形態のセルはまた、電極間にいかなる種類の隔膜又はイオン交換膜も不在の場合でも、10mA/cm²でスタックから直接極めて純粋なガス(典型的に99.9%超の純粋な水素及び99.1%超の純粋な酸素)を生成する。現在最善の代替セル、すなわちPEM電解槽は、10mA/cm²で実質的により少ない純粋なガスをスタックから発生させるように計画されている(99.5%未満の純粋な水素及び98.0%未満の純粋な酸素)。

【0294】

[0307]したがって、上記のセルの前例のないエネルギー効率は、以下の組み合わせられた影響に帰することができる:

(i) これらの電極におけるガス気泡の不在又は実質的な不在のため、電解中のアノード及びカソードのそれぞれにおける気泡過電圧エネルギーペナルティを回避する、

(ii) 電極間隔膜が存在しない、80℃で6M KOH電解質の極めて高いイオン伝導率を含む、気泡のない又は実質的に気泡のない条件下での動作の最適化された性質(す

10

20

30

40

50

なわち高「電解質係数」E F、低「電力密度係数」P F、及び低「クロスオーバ」C Oの影響)、

(i i i) 触媒材料の本質的効率。

【0295】

触媒：Pt／カーボンブラック（カソード）－Pt／カーボンブラック（アノード）を有するセル

[0308]アノード上の炭素腐食が1.37Vを下回るセル電圧で大きくないと思われることを考慮して、アノードとカソードの両方にカーボンブラック上のPtを有するセルの性能も試験された。すなわち、対称形のセル構成において、上述したカソード触媒の処方がアノードでも使用された。

【0296】

[0309]室温で開始して、温度制御なしで動作されたとき、セル電圧は、実験開始時の1.6V未満から、1時間後のおよそ1.75Vまで上昇した。その時間中、電圧は連続的な増大を示し、これはそのカーボンブラックの腐食によるアノード触媒の実際の劣化と一貫している。これらの電圧では、セルが安定しかつ確実な性能をもたらさないことが明白である。図9Aは、実験中のセルの電圧プロファイルを示す。

【0297】

[0310]しかし80℃の一定温度で、温度制御水槽の断熱又は攪拌なしで（図9B）、セルが浸漬された温度制御水槽の積極的冷却により、セル電圧は1.35～1.40Vの領域になった。約1.35Vで、水槽の温度コントローラは、温度下降を止めようとして、加熱をオンにした。外部から印加される加熱の影響は、測定電圧をより低くすることである。しかし、外部加熱がオフにされるとすぐに、セルによって生じられる温度下降が再び始まり、ヒータコントローラは繰り返しオンに切り換わり、ますます積極的に水の温度の安定化を試行した。図9Bで25～100分の期間に見られるますます極端になる変動は、（冷却）電気化学セルと（加熱）温度コントローラとの間の相互作用を反映している。

【0298】

[0311]より安定したデータを得るために、次いで上記の実験が、同じ水槽において80℃で繰り返されたが、今回は、急速な温度の均衡化を保証するために水槽が勢いよく攪拌され、原綿の層の中に水槽を包むことによって水槽を断熱した。この実験からの電圧トレースが図9Cに示されている。見ることができるよう、最初の3時間にわたっておよそ1.3Vでより安定したトレースが得られた；その後、最大7時間にわたって、電圧は1.32～1.33Vで安定していた。ヒータコントローラは、期間全体にわたってほぼ連続的に熱を供給した。

【0299】

上記のセルの他の際立った特徴例：

[0312]上記の例は、すでに論じたものの以外に、いくつかの独特の特徴を実証する。第1に、これらの例は、上述した触媒1150が、少なくとも一方の電極に適用されると、10mA/cm²の電流密度及び80℃の温度の標準的な動作条件下において、反応の熱中性電圧（80℃で1.47V）を十分に下回った少なくとも1.35Vの動作電圧で、水電解反応を促進したことを実証する。その結果、電気化学セルはその周囲からの熱を吸収し、冷たくなった。その温度を維持するために、ヒータコントローラによって抵抗加熱を印加する必要があった。したがって、ヒータ又は発熱体から吸熱電気化学反応に熱が印加された。発熱体は、セル自体又はセルの一部であり得る（例えば、セルがおよそ48mA/cm²で動作されたとき、その動作電圧はセル自体が動作温度で維持されることを示す熱中性電圧であった）。本出願人らの知識の限りでは、これは触媒又はより具体的には電気触媒の第1の例であり、この例は、反応のための熱中性電圧を下回る動作電圧において有用な電流密度で、何時間も、例えば1時間を超えて、2時間を超えて、4時間を超えて、又は6時間を超えて、水電解を持続可能に触媒することが示されている。すなわち、触媒は、水電解のための熱中性電圧を下回る動作電圧で水電解を触媒する。触媒は、印加電流密度で熱を吸収する。

10

20

30

40

50

【0300】

[0313]第2に、ヒータコントローラ（又はヒータ自体としてのセル）は、セルの動作温度を維持するために必要とされるだけの熱のみを印加したことに留意されたい。ヒータコントローラは、ヒータ又は発熱体から吸熱電気化学反応に印加される熱の量を制御することができ、ヒータ又は発熱体は、ヒータ又は発熱体として作用する電気化学セル又はセルの1つ若しくは複数の部品を含み得る。これを効率的に管理するために、セルの周りに断熱、例えば断熱原綿が配置される又は巻き付けられる。断熱がセルから周囲への熱の全正味の交換を阻止した場合（すなわちセルによる熱の全ての放射を阻止した場合）、セルは事実上100%のエネルギー効率で動作したはずである。実際は、断熱を通じてある程度の熱損失が起これ、この失われた熱だけセルの総合エネルギー効率が減少した。言い換えれば、セルの周りに巻き付けられた断熱原綿から放射された熱が少なければ少ないほど、セルは100%のエネルギー効率に近づいたはずである。すなわち、電気化学セルの総合エネルギー効率は、その断熱効率によって部分的に決定される。

10

【0301】

[0314]第3の顕著な特徴は、セルに必要とされる能動冷却（例えば冷却システムによる）がないこと、すなわち冷却システムが必要とされないことである。熱管理は、能動冷却ではなく、能動的な電気誘起抵抗加熱によって行われた。これは、水電解槽に対する通常の状態と対照を示す。好ましい種類ではない従来の水電解槽では、電気誘起抵抗加熱は、追加の熱が除去されなければならない、これにはエネルギーペナルティが加えられるため、望ましくなく且つ望まれない。しかし本発明の場合、電気誘起抵抗加熱が望ましく、実際にはセルの電気化学性能を維持するために必要とされた。

20

【0302】

[0315]第4に、この例では、断熱、例えば断熱原綿包装を介した放射によるシステムの偶発的冷却は、性能の不安定性及びセルの総合エネルギー効率の下降をもたらすため、望まれない。実際にはこの理由のため、セルは断熱原綿層内に包まなければならない。これはこの場合も、水電解槽に対する通常の状態との対照を示す。従来の水電解槽では、熱が多すぎることが問題であり、偶発的冷却はその問題を緩和するのに役立つため、偶発的冷却は非常に望ましい。

【0303】

[0316]したがって、従来の水電解セルに存在する通常のエネルギー及び熱管理の問題は全て、本実施形態では該当しない。セルの熱及びエネルギー管理は冷却ではなく加熱によって起これ、起これ得るあらゆる偶発的冷却（例えば空気冷却）は有利ではなく、代わりに有害であり、回避されるべきである。このときセルの総合エネルギー効率は、セルがその動作温度に加熱及び維持されることができるとの効率の関数である。

30

【0304】

[0317]実施形態例の主要な際立った特徴は、上記の問題の逆転が：（i）従来のセルより容易に管理されること、（ii）従来のセルより安価に管理されること、及び（iii）最も決定的には、より高い総合エネルギー効率に達成する可能性が実質的に高いことである。

【0305】

[0318]これらの例はまた、電気化学セル及び電気化学セルを動作させる方法を示し、電気化学セルはガス生成電極と対向電極とを備え、ガス生成電極及び対向電極は電解質によって分離される。また、この場合は電極に又はそれに隣り合って、1つ又は複数の空隙容量が提供される。この方法は、少なくともガス生成電極に電流を供給することと、吸熱電気化学反応の結果として、ガス生成電極でガス（ H_2 又は O_2 ）を生成することを含む。ガスは、1つ又は複数の空隙容量によって受け取られる。

40

【0306】

実施例4：熱中性電位を下回る水電解を促進する好ましい触媒及び触媒材料

[0319]他の触媒系の範囲が、同じ水素電極触媒、すなわち10%のPt／カーボンブラック（0.72gのPt／ m^2 ）と類似の条件下で、酸素電極触媒として調査された。表

50

2 は、最も活性の触媒の選択された例に対して得られたデータを要約する。

【表 2】

酸素電極触媒(50 重量%の PTFE) (全て水素電極触媒=10%の Pt/カーボンブラック;0.72g の Pt/m ² を有する)	電解槽モードにおいて 2 ～3 時間の動作後の 10mA/cm ² の電圧
スピネル NiCo ₂ O ₄ (427g/m ²)	1.25V
スピネル NiCo ₂ O ₄ (328g/m ²)/カーボンブラック (57g/m ²)	1.27V
10%の Pt/カーボンブラック(0.72g の Pt/m ²)	1.33V
ペロブスカイト La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ (217g/m ²)	1.38V
IrO ₂ (209 g/m ²)	1.43V
ペロブスカイト La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (152g/m ²)	1.46V
MoS ₂ (356 g/m ²)	1.46V
ペロブスカイト Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (496g/m ²)	1.48V

表 2:10%の Pt/カーボンブラック(0.72g の Pt/m²)を含む水素電極触媒と対
にしたときの様々な酸素電極触媒に対する電解槽モードにおいて 2～3 時
間の動作後の 80℃で 10mA/cm² の電圧

【0307】

[0320]表 2 から見るように、複数の触媒が、80℃の動作温度で本実施形態のセルにおいて、熱中性電圧を下回る性能をもたらし、以てエネルギー効率がセルの気泡のない又は実質的に気泡のない性質、電極間隔膜又はイオン交換膜の不在、並びに「電解質係数」EF、「電力密度係数」PF、及び「クロスオーバー」COに対する適切な条件の使用に関係することを確認する。

【0308】

[0321]水素電極触媒及び酸素電極触媒の両方又はいずれかとしての有用性を有する好ましい触媒は、以下の好ましい触媒材料のうちの 1 つ若しくは複数又はそれらの組合せを含む：

(i) Pt 黒、炭素材料に担持される Pt (例えばカーボンブラック上の Pt)、炭素材料上の Pt/Pd (例えばカーボンブラック上の Pt/Pd)、IrO₂、及び RuO₂ を含むがこれらに限定されない、遊離か担持かの貴金属；

(ii) (a) ナノ粒子ニッケル、(b) スポンジニッケル (例えばラネーニッケル)、及び (c) 発泡ニッケルを含むがこれらに限定されないニッケル；

(iii) NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMoを含むがこれらに限定されないニッケル合金；

(iv) 限定することなく、酸化ニッケル、オキシ水酸化物、水酸化物、及びそれらの組合せ；

(v) NiCo₂O₄、Co₃O₄、及び LiCo₂O₄ を含むがこれらに限定されないスピネル；

(vi) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃、及び Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ を含むがこれらに限定されないペロブスカイト；

(vii) ナノ粒子鉄粉末などを含むがこれらに限定されない鉄の他に鉄化合物；

(viii) MoS₂ を含むがこれに限定されないモリブデン化合物；

(ix) ナノ粒子コバルト粉末などを含むがこれらに限定されないコバルトの他にコバルト化合物；並びに

10

20

30

40

50

(x) ナノ粒子マンガン粉末などを含むがこれらに限定されないマンガンの他にマンガ化合物。

【0309】

実施例5：電気化学セルの効率的な熱管理

[0322]本明細書に記載される実施形態電気化学セル例は、エネルギー効率及び性能を最適化することに関して新しい課題を呈することが、当業者には理解されよう。商用水電解セルなどの従来の電気化学セル（好ましい実施形態ではない）に存在する、発生される余熱を可能な限り放出及び放射することに関する焦点は、余熱が電気化学セル内で又は電気化学セルによって節約、管理、及び／又は活用されるべき有益な産物であると考えられる保全倫理に置き換えられる。

10

【0310】

[0323]したがって、本実施形態の電気化学セル内で熱が電氣的に発生される方法は、例えば電気化学セルの回り又はその付近に配置されるときに電気化学セルの断熱の効率と同様に重要な問題になる。

【0311】

[0324]本電気化学セル調整する内で熱の発生及び損失を1つの方法は次のとおりである：

(1) 電気化学セルに適用されることができ最も合理的な断熱を決定すること；

(2) 電解質に接触しているその通電部品が化学反応に供給し且つ断熱が存在する状態で動作温度を維持するために必要とされる熱だけを発生させるように、電気化学セルを設計すること。

20

【0312】

[0325]すなわち、1つの手法は、通常動作中に電気化学セルによって発生される熱が、反応による熱の消費と断熱を通じて周囲に放射される熱の損失との和に少なくともある程度一致するように、電気化学セル及びその断熱を設計することである。

【0313】

[0326]これらの特徴は全て、容易に且つ正確にモデル化されることができ、これは、可能な限り最大の合理的なエネルギー効率を達成するように電気化学セルを合理的に設計することが可能になることを意味する。

【0314】

[0327]図10A及び図10Bは、渦巻セル（図10A）及び直列（例えば積層）セル（図10B）の形態の電気化学セル例を示す。そのような電気化学セルで使用されることができ端子バスバーの様々な可能な構成がある。図11は、図10Bに例示される直列セルのためのバスバーの設計例を示す。

30

【0315】

[0328]これらの種類の電気化学セルは、液体電解質が循環する封止された管状チャンバ内に収容されることができる。管状又は円筒型の温水ヒータ向けの断熱の種類は知られている。50℃の水を含む管状の住居用温水ヒータによる最大熱損失に対するオーストラリアの標準は、93.6 kJ/水kg/24時間である。そのような温水ヒータのために製造される断熱は、容易に利用可能であり且つ安価であり、それらの断熱特性はまた十分に特徴付けられている。そのような断熱はまた、本電気化学セル例の絶縁にも適切である。断熱例は、繊維ガラス、ミネラルウール、セルローズ、ポリウレタンフォーム、ポリスチレン（EPS）、ケイ酸カルシウム、気泡ガラス、弾性発泡体、フェノールフォーム、ポリイソシアヌレート若しくはポリイソ、パーミキュライト、原綿、又はそれらの組合せを含むことができる。

40

【0316】

[0329]50℃で動作する水電解セルは、1.48 Vの熱中性電圧を有し、水を分解するために必要とされる電気エネルギー及び熱エネルギーに対応する電圧は、それぞれ1.21 V及び0.27 Vである。

【0317】

50

[0330]したがって、本明細書に記載される電気化学セルが水電解槽として使用され、電気化学セル及びその管状のハウジングが、例えばオーストラリアの温水ヒータで使用される種類の断熱に包まれている場合、電気化学セルが50℃で維持されるときに断熱を通じて放射されることになる熱の量が計算されることができる。

【0318】

[0331]そのようなセルが66kgの水性電解質を含む場合、そのようなセルは、その断熱を通じて1日当たり以下を放射することになる：

【数1】

$$66(\text{kg}) \times 93.6 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{日}} \right) = 6,178 \text{ kJ/日}, \quad 10$$

【0319】

[0332]これは、1日当たり1,720Wh又は1.72kWhの放射エネルギーが廃棄されることに等しい。

【0320】

[0333]セルの動作電流密度が10mA/cm²であり、且つ各アノード及びカソードのサイズが長さ2m×幅0.3m=0.6m²である場合、スタック内の各セルは、以下の総電流を消費することになる：

【数2】

$$10 \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) \times 10,000 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right) \times 0.001 \left(\frac{\text{A}}{\text{mA}} \right) \times 0.6 \text{ m}^2 = 60 \text{ A} \quad 20$$

【0321】

[0334]60Aが1日当たり1つのセルで約0.054kgの水素を発生させ、且つスタック内に20セルあることを考慮すれば、直列セル全体で1日当たり合計1.08kgの水素を発生させることになる。

【0322】

[0335]熱中性電圧で1kgの水素を生成するために必要とされる理論的に最小のエネルギーは39kWh（1.48Vに等しい）であり、これは50℃で32kWh（1.21V）の電気エネルギー及び7kWh（0.27V）の熱エネルギーを含む。したがって、1.08kgの水素を生成するためにセルによって1日で必要とされる理論的に最小のエネルギーは以下のとおりである：

1.08×39=42.12kWh、このうち：

1.21/1.48×42.12=34.44kWhが電気エネルギーとなり、

0.27/1.48×42.12=7.68kWhが熱エネルギーとなるはずである。

。

【0323】

[0336]したがって、断熱を通じて放射されるはずの熱を含むセルによって1日当たり必要とされる総エネルギーは、次のようになるはずである：

$$42.12(\text{kWh}) + 1.72(\text{kWh}) = \underline{43.84 \text{ kWh}} \quad 40$$

反応に必要なエネルギー 放射によって廃棄されるエネルギー 必要とされる総エネルギー

【0324】

[0337]この総エネルギーのうち、

34.44kWhが電気エネルギーとして必要とされるはずであり、

9.40kWhが熱エネルギーとして必要とされるはずである。

【0325】

[0338]最適の電気化学セルは、10mA/cm²の電流密度で動作されるとき、このエネルギーの混合を1日にわたって提供するように設計されることができる。

【0326】

[0339]触媒は、この印加電流密度で熱を生成する。セルで使用される触媒が 50°C において 1.42 V で $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ の所望の電流密度を発生させることが可能であった場合、この印加動作電圧は、 1.21 V の電気エネルギー及び 0.21 V の熱エネルギーを含むはずである。言い換えれば、 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ の印加電流密度において、触媒だけで 1 日にわたって以下を発生させるはずである：

$1.21/1.48 \times 42.12 = 34.44\text{ kWh}$ の電気エネルギー
(=必要とされる電気エネルギーの 100%)

及び

$0.21/1.48 \times 42.12 = 5.98\text{ kWh}$ の熱エネルギー
(=必要とされる熱エネルギーの 60%)

10

【0327】

[0340]したがって、最適の総合効率を達成するために、電気化学セル内の他の電気部品は、 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 1 日当たり以下の量の熱エネルギーを提供するように設計されなければならないはずである：

$9.40\text{ kWh} - 5.98\text{ kWh} = 3.42\text{ kWh}$

必要とされる熱 触媒によって生成される熱 必要とされる追加の熱エネルギー

【0328】

[0341]これは、以下の抵抗加熱容量に等しい：

$3.42\text{ kWh}/\text{日}/24\text{ 時間}/\text{日} = 0.143\text{ kW} = 143\text{ W}$

【0329】

20

[0342]言い換えれば、電気化学セル内の他の電気部品は、 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で動作されるとき、合計 143 W の熱を放射するように理論上は設計されるはずである。

【0330】

[0343]このとき電気化学セル内のそれらの他の電気部品はまた、セル内で以下の累積電圧降下を受けるはずである：

【数 3】

$$\left(\frac{3.42\text{ kWh}/\text{日}}{1.08\text{ kg H}_2/\text{日}}\right) \times \left(\frac{0.27\text{ V} \times 1\text{ kg H}_2/\text{日}}{7\text{ kWh}}\right) = 0.12\text{ V}$$

【0331】

30

[0344]別の言い方をすれば：電気化学セルは、 $1.42\text{ V} + 0.12\text{ V} = 1.54\text{ V}$ の総動作電圧が印加されるとき、電気化学セルが $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度をもたらすように設計されるべきである。その総動作電圧のうち、 1.42 V は触媒で費やされるべきであり、残りの 0.12 V は電解質に接触している他の電気部品の全てにおいて累積的に費やされるべきである。このときそれらの他の部品はまた、必要とされる 143 W の抵抗加熱を発生させることになる。

【0332】

[0345]そのようなセルは、必要とされる熱（反応及び断熱を介した放射による）と電気化学セルによって供給される熱との間の合理的に最善の均衡を提供するはずである。このとき電気化学セルの総合エネルギー効率は、以下のとおりになる：

40

$1.48\text{ V}/1.54\text{ V} \times 100 = 96\%$ の電気及びエネルギー効率。

【0333】

[0346]これは、現在の市販の水電解槽の「スタック」効率より実質的に良好である。

【0334】

実施例 6：熱管理システムの実際の実装

[0347]上記の設計パラメータの理解を発展させた上で、次により効率的な電気化学セルを合理的に設計することが可能になる。これは、電気化学セルのモデル化、それに続く最も理想的な配置に反復的に近づくための実験的試験によって行われ得る。

【0335】

[0348]例えばバスバーなど、電気化学セル内の各電気部品によって発生される抵抗及び

50

熱は、当技術分野では知られている標準的な等式を使用して計算されることができる。これらの計算は典型的に、当該電流における導電材料の抵抗率を利用し、これが温度補正され、且つ導体の横断面積に適用される。

【0336】

[0349]したがって例えば、図11に示すバスバー2000によって発生される熱が計算された。この計算が図12A及び図12Bに示されている。そのようなモデル化計算はまた、電気部品の寸法が変動することを許容する。

【0337】

[0350]次いで、全ての電気部品によって生成され、したがって計算された熱は加算されて、これらの電気部品が必要とされる量の抵抗加熱を累積的に発生させるかどうかを判定することができる。この量は上記の例では143Wである。（電解質に接触している部品によって発生される熱だけが加算されるべきであることを理解されたい）。これらの電気部品が必要とされる量の抵抗加熱を累積的に発生させない場合、必要とされる量の抵抗加熱を累積的に発生させるまで、部品寸法が調整されてもよい。

【0338】

[0351]図13A及び図13Bは、図11に示す直列セル例内の全ての電気部品による熱の寄与を要約するモデル化データを示す。総合効率も計算され、ブロックR13に示されている。見ることができるように、バスバー及び他の電気部品に利用される特定の導電材料及び寸法を使用し、且つ10mA/cm²でセルを動作させることで、触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視して、120Wの熱だけを発生させる。これは、熱が少なすぎることが明白である。そのようなセルは、97.9%の非常に高い電気効率（ブロックG29参照）を表すはずであるが、冷たくなり、長期間にわたって反応を持続させないはずである。

【0339】

[0352]そのような事象に対処するいくつかの選択肢があり、以下を含む：

- (1) システム内に別個の電気抵抗ヒータを含むこと、
- (2) 指定の電流密度でより多くの熱を生成するように部品を再設計すること、
- (3) より高い電流密度でセルを動作させ、その結果より高い動作温度を得ること、及び／又は
- (4) 生成される熱を増大させる波形で電流を印加すること。

【0340】

生成される熱と消費される熱とを均衡させるための選択肢

選択肢1：セル内に別個の抵抗発熱体を含む

[0353]上記の状況を補正する最も簡単な選択肢は、上記の例に記載された種類の別個の熱コントローラ要素を含むことによって、セルの回路を変更することであろう。熱コントローラ要素は、電気抵抗加熱（例えば熱生成抵抗器又は熱生成可変抵抗器）によって必要とされる追加の熱を供給するように設定されるはずである。熱コントローラ要素はまた、温度計によってフィードバックループ内で生成される電気抵抗加熱の量を変動させ、以てセルをその動作温度に維持することもできる。この手法に伴う問題は、追加の電気エネルギーを消費し、セルの総合エネルギー効率を低減させることである。より良好な手法は、次に記載されるように、セル自体をヒータとして使用することであろう。

【0341】

選択肢2：抵抗加熱を提供する部品を再設計する

[0354]より基本的な選択肢は、熱を生成する電気部品を再設計することである。これに関する一例は、図11のバスバー2000である。10mA/cm²及び50℃でバスバー2000によって発生される熱は、例えばリングのその横断面積を減少させることによって増大されてもよい。そのような減少は、リングの電気抵抗を増大させ、より多くの熱を生じさせるはずである。この種類の漸増的な変化が、動作条件下で発生される累積熱が所望どおりになるまで、上記のシナリオ例では143W（触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視する）になるまで、電気部品のうちの1つ又は複数に適用されてもよ

い。そのような修正は、図 1 2 A ~ 1 3 B に示すモデル化手法を使用することによって容易に加えられることができる。この手法は実行可能であるが、正確なモデル化、及び場合により再設計を必要とする。より簡単な手法は、次に記載される「熱自己調整」と称されるものであり得る。

【0342】

選択肢 3 : セルの動作温度がより適切なレベルに変化し得る印加電流（密度）を（反復的に）調整／最適化する（「熱自己調整」）

[0355] この選択肢を例示するために、図 1 3 A 及び図 1 3 B と同じであるが 10.85 mA/cm^2 の電流密度で計算されたモデル化データを示す図 1 4 A 及び図 1 4 B を考慮されたい。見ることにできるように、この電流密度では、触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視して、発生される熱の合計は、必要とされることが最初に判定された量に一致する 143 W になると計算された。

10

【0343】

[0356] しかし、システムを 10.85 mA/cm^2 の印加電流密度に動かすことで、セルの動作電圧も増大させるはずであり、必要とされる電気及び熱エネルギーの理論的破壊を変化させ、場合により余熱を発生させる影響を有することに留意されたい。これにより、セルはより高い動作温度まで熱くなるはずである。水電解のためのセル電圧が温度の増大とともに全体として下降すると、印加電流密度によって生じられる電圧が熱中性電圧の近くに、その付近に、又はそれを下回って低下するまで、セルは熱くなり続けるはずである。その時点で、温度は安定し、増大を止める。このときセルは、新しい条件下でセル自体の最適動作温度を「発見」しているはずである—すなわちセルは「熱自己調整」に関与しているはずである。セルが新しい動作温度に損傷又は障害なく耐えることができることを条件として、この手法は、セルによって発生される熱と反応によって必要とされる熱とを均衡させる最善且つ最も簡単な方法のうちの 1 つを提供する。

20

【0344】

[0357] PTFE 付きの延伸 PTFE 膜 (ePTFE)、 6 M KOH 、及び 30 バールの動作圧力を使用する本実施形態のセルは、 150°C を超える温度で動作することが可能である。この理由は、PTFE 付きの ePTFE が 300°C まで安定しており、圧力 30 バール 6 M KOH は液体のままであり、 150°C を超えて沸騰しないからである。対照的に、従来のアルカリ電解槽は、 110°C を上回って動作することができない。その理由は、その温度で従来のアルカリ電解槽の隔膜（分離器）（典型的に Zircon Per 1（商標））が 6 M KOH 電解質によって回復不能なほど化学的に劣化されるからである。従来の PEM 電解槽もまた、 110°C を上回って動作することができない。その理由は、そのような温度で PEM 膜が劣化し、回復不能なほど損傷されるからである。非常に高い動作温度に損傷又は障害なく耐える能力は、既存の従来の水電解槽に対して、本実施形態例の水電解セルの重要な利点を提供する。その理由は、これらの水電解セルが上述した種類の「熱自己調整」を使用することを許容するからである。

30

【0345】

[0358] 「熱自己調整」にある原理は、以下のとおりである：セルの温度が上昇するにつれて、固定電流密度におけるそのセル電圧はそれに伴って低下する。より高い電流密度が印加されるとき、セル電圧は最初に増大し、余熱の発生を引き起こす。熱がセル内で保持される場合、これによりセル温度が増大し、またこれによりセル電圧が下降する。セルの温度は、セル電圧が熱中性電圧に又はその近くに下降するまで増大し続けることになる（適用される断熱の品質及び断熱を介して失われる熱の比率に応じる）。その時点で、セルが余熱の発生を止めるため、セル温度が安定し、上昇しなくなる。またセル温度は下降せず、これは新しい動作温度が確立されていることを意味する。プロセス全体にわたって且つその後、新しい動作温度において、セルは断熱が許容する限り 100% のエネルギー効率近くで動作するはずである。

40

【0346】

[0359] 新しい動作温度では、必要とされる電気及び熱エネルギーの理論的破壊も変化さ

50

れるはずであることに留意されたい。このとき 10.85 mA/cm^2 の印加電流密度において、システムは図 14 A 及び図 14 B で生成される 143 W を必要としない。すなわち、新しい状況を正確にモデル化するために、さらなる反復が必要とされ得る。これらは、新しい動作温度で必要とされる電気及び熱エネルギーを再計算し、それに続いて理論的に必要とされる電気及び熱エネルギーとセルによるそのようなエネルギーの計算された発生との間で良好な一致が得られるまで電流密度を調整することを伴うはずである。

【0347】

[0360]「熱自己調整」の危険性は、印加される電流密度が大きすぎ、その結果セル電圧が許容温度範囲内で熱中性電位まで低下することができないことである。その場合には、セルは過熱し、損傷又は障害を受けることになる。この理由のため、セル例の「熱自己調整」に關与する前に、システムの正確なモデル化及び実験的試験を有することが重要であり得る。

10

【0348】

[0361]したがって実際には、電気化学セルの通常動作の場合、電流密度が反復的に変更され、且つ制御され、以て起こり得る過熱及び理論と実際との間の変動を調整することが必要且つ好都合であろう。またこれは、電気化学セルを一定又はほぼ一定の動作温度に維持することが必要な場合にも必要であろう。すなわち、印加電流密度は、電気化学セルを適切な動作温度で又はその付近で維持するために変更されることができる。このようにして、システムの熱管理を実行する電源の自動化されたフィードバック制御が適用されてもよい。そのような自動化されたプロセスは、システムによって必要とされるエネルギーとシステムに供給されるエネルギーとのほぼ完全な又は少なくとも可能な限り最善の一致を許容するべきである。そのような自動化されたシステムは、使用される断熱によって許可される限り 100% 近くのエネルギー効率でシステムを能動的に且つ自動的に維持することができるべきである。

20

【0349】

選択肢 4：電流を波形で印加する

[0362]留意されたい最後の選択肢は、図 12 A ~ 13 B に示す加熱に対する計算が、一定の電流密度が印加されるはずであると仮定して決定された事実に基づいている。しかし、電流密度を一定ではなく波形で供給又は印加することによって、加熱の量が増大されてもよい。すなわち、電流密度は、一定でない値として波形で供給されることができる。

30

【0350】

[0363]例えば、 10 mA/cm^2 を一定に供給又は印加する代わりに、 20 mA/cm^2 を 1 秒間、続いて 0 mA/cm^2 を次の 1 秒間印加し、これを無期限に繰り返すこともできる。そのような状況では、総合電流密度は依然として平均 10 mA/cm^2 になり、平均電流はやはり 60 A になるはずである。しかし、抵抗加熱は印加電流の二乗とともに増大する；抵抗加熱は線形には増大しない。したがって 20 mA/cm^2 が印加された期間中、抵抗加熱は実質的に 10 mA/cm^2 で抵抗加熱の 2 倍を超えるはずである。したがって、平均抵抗加熱は、一定の 10 mA/cm^2 の場合を超えるはずである。

【0351】

[0364]生成される抵抗加熱を最適化するための当技術分野では知られている波形の変形が利用可能である。例えば、方形波の波形の電流が様々な時間間隔で印加され、以て必要とされる加熱を送達してもよい。他の例は、周期波形、階段波形、又は正弦波形を含む。

40

【0352】

実施例 7：周囲温度で熱中性電圧を下回ると有用に動作しない触媒を使用する熱管理

[0365]本実施形態はまた、使用される触媒が周囲温度で熱中性電圧を下回ると実質的な又は有用な電流を生成しない電気化学セルに適用されることができることに留意されたい。

【0353】

[0366]例えば、前の例の直列セルを考慮されたい。セルは、 10 mA/cm^2 の電流密度において 60 A の総電流でスタック内の 20 セルにわたって動作する。セルは、その断

50

熱を通じて1日当たり1.72 kWhのエネルギーを放射する。セルは、1日当たり1.08 kgの水素をさらに発生させ、これはこのセルに以下が供給される必要があることを意味する：

$$42.12 \text{ (kWh)} + 1.72 \text{ (kWh)} = 43.84 \text{ kWh}$$

反応に必要とされるエネルギー 放射によって廃棄されるエネルギー 必要とされる総エネルギー

【0354】

[0367]この総エネルギーのうち、

34.44 kWhが電気エネルギーとして必要とされるはずであり、

9.40 kWhが熱エネルギーとして必要とされるはずである。

10

【0355】

[0368]しかしここで、電気化学セルで使用される触媒が50℃において1.52 Vで10 mA/cm²の所望の電流密度を発生させることだけが可能である場合を考慮されたい（前述の例のように1.42 Vではない）。

【0356】

[0369]第1の強調すべき点は、1.52 Vが1.48 Vの熱中性電圧を超え、その結果触媒が熱中性電圧を下回ると実質的な又は有用な電流を生成しないことである。

【0357】

[0370]第2に、この1.52 Vは1.21 Vの電気エネルギー及び0.31 Vの熱エネルギーを含むはずである。言い換えれば、10 mA/cm²の印加電流密度において、触媒だけで1日にわたって以下を発生させるはずである：

20

$$1.21 / 1.48 \times 42.12 = 34.44 \text{ kWh の電気エネルギー}$$

(=必要とされる電気エネルギーの100%)

及び

$$0.31 / 1.48 \times 42.12 = 8.82 \text{ kWh の熱エネルギー}$$

(=必要とされる熱エネルギーの94%)

【0358】

[0371]したがって、最適の総合効率を達成するために、セル内の他の電気部品は、10 mA/cm²で1日当たり以下の量の熱エネルギーを提供するように設計されなければならないはずである：

30

$$9.40 \text{ kWh} - 8.82 \text{ kWh} = 0.58 \text{ kWh}$$

必要とされる熱 触媒によって生成される熱 必要とされる追加の熱エネルギー

[0372]これは、以下の抵抗加熱に等しい：

$$0.58 \text{ kWh} / \text{日} / 24 \text{ 時間} / \text{日} = 0.024 \text{ kW} = 24 \text{ W}$$

【0359】

[0373]言い換えれば、電気化学セル内の他の電気部品は、10 mA/cm²で動作されるとき、合計24 Wの熱を放射するように理論上は設計されるはずである。

【0360】

[0374]触媒が異なることで、セルが発生させる熱が多すぎるということが明白である。前述の例と同様に、生成される熱と必要とされる熱とを一致させるいくつかの手法がある。これらは以下を含む：

40

(1) 指定の電流密度でより少ない熱を生成するように部品を再設計すること、

(2) より低い電流密度でセルを動作させること、又は

(3) 必要とされる熱がより大きくなるように断熱を調整すること。

【0361】

生成される熱と消費される熱とを均衡させるための選択肢

選択肢1：抵抗加熱を提供する部品を再設計する

[0375]基本的な選択肢は、熱を生成する電気部品を再設計することである。これに関する一例は、図11のバスバー2000である。10 mA/cm²及び50℃でバスバー2000によって発生される熱は、例えばリングの横断面積を増大させることによって減少

50

されてもよい。そのような増大は、リングの電気抵抗を減少させ、より少ない熱を生じさせるはずである。この種類の漸増的な変化が、動作条件下で発生される累積熱が67Wではなく24W（触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視する）になるまで、電気部品の1つ又は複数に印加されてもよい。そのような修正は、図12A～13Bに示す種類のモデルを使用するときに容易に加えられることができる。

【0362】

選択肢2：印加電流を反復的に調整／最適化する（「熱自己調整」の原理を利用する）

[0376]この選択肢では、触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視して、発生される熱の合計が、必要とされることが最初に判定された量に一致する24Wになると計算されるまで、印加される電流密度が低減されるはずである。

10

【0363】

[0377]しかし、システムをより低い電流密度に動かすことで、印加電圧を低減させ、以て必要とされる電気及び熱エネルギーの理論的破壊を変化させる影響も有するはずであることに留意されたい。すなわちセルは、前述した「熱自己調整」の原理を使用してより低い動作温度に動いてもよい。セルが新しい動作温度に損傷又は障害なく耐えることができることを条件として、この手法は、セルによって発生される熱と反応によって必要とされる熱とを均衡させる最善且つ最も簡単な方法のうちの1つを提供する。しかしこの場合、セルが可能な限り最高のエネルギー効率に達成しない可能性が高くなる。

【0364】

[0378]上述したより低い電流密度において、システムは24Wを必要としない。すなわち、モデル化においてさらなる反復が必要とされるはずであり、これは、必要とされる電気及び熱エネルギーを再計算し、それに続いて理論的に必要とされる電気及び熱エネルギーとセルによるそのようなエネルギーの計算された発生との間で良好な一致が得られるまで電流密度を調整することを伴う。

20

【0365】

[0379]実際には、同じことがセルの通常動作にも当てはまる。電流密度が変更され、例えば反復的に変更され、且つ制御され、以て理論と実際との間の変動を調整し、セルを一定の動作温度に維持することが必要且つ好都合であろう。

【0366】

[0380]この例は、本発明にとって、周囲温度において熱中性電圧で又は熱中性電圧を下回って適切な電流をもたらすことが可能な触媒を使用することが本質的でないが好ましいことを示す。本発明はまた、熱中性電圧付近であるが熱中性電圧を下回らない電圧で実質的な又は有用な電流を生成する触媒を使用して適用されてもよい。その場合には、セルへ投入される熱とセルによって必要とされる熱とを均衡させるために、セルの動作温度をより低く調整することが必要であろう。

30

【0367】

選択肢3：必要とされる熱を生成され熱とを均衡させるように断熱を調整する

[0381]触媒によって生成される熱が10mA/cm²及び50℃で1日当たり8.82kWhであり、触媒及び非機能的部品によって生成される熱を無視して、電気部品によって動作条件下で発生される累積熱が67W（＝1.61kWh）である場合、1つの解決策は、必要とされる総エネルギーが以下になるように断熱を調整することであろう：

40

$$34.44 \text{ kWh} + 8.82 \text{ kWh} + 1.61 \text{ kWh} = 44.87 \text{ kWh}$$

必要とされる電気エネルギー 触媒によって生成される熱 部品によって生成される熱
総エネルギー

【0368】

[0382]これは、断熱を通じて周囲に1日当たり放射される熱を以下のように変化させることによって達成されることができる：

$$44.87 \text{ kWh} - 42.14 \text{ kWh} = 2.72 \text{ kWh}$$

総エネルギー 反応に必要とされるエネルギー 断熱を通じて放射されるエネルギー

【0369】

50

[0383]これは2, 720Whに等しく、これは1日当たり9, 792kJの放射エネルギーに等しい。そのようなセルが66kgの水性電解質を含む場合、断熱は以下に指定されなければならない：

【0370】

$9, 792 \text{ kJ} / \text{日} / 66 \text{ kg} = 148.4 \text{ kJ} / \text{水 kg} / 24 \text{ 時間}$

【0371】

[0384]この選択肢は、比較的エネルギーの無駄が多いという点で、制限された有用性を有することが理解されよう。累進的により非効率的な触媒の場合、この選択肢はまたすぐに実行不可能になるであろう。その理由は、触媒が周囲温度において熱中性電圧付近で少なくとも有用に動作することができるまで、能動冷却が必要になるからである。

10

【0372】

[0385]水電解の例示以外に、本明細書に記載する技法を使用して促進又は管理され得る多数の吸熱電気化学反応が存在することを当業者には理解されたい。

【0373】

[0386]本明細書及び以下の特許請求の範囲全体にわたって、文脈上別途必要としない限り、「備える、含む(comprise)」という単語、及び「comprises」又は「comprising」などの変形は、他の整数若しくはステップ又は整数若しくはステップ群の除外ではなく、記載の整数若しくはステップ又は整数若しくはステップ群の包含を示唆することが理解されよう。

【0374】

20

[0387]任意選択的な実施形態はまたおおまかに、本明細書に参照又は指示した部分、要素、及び特徴から、これらの部分、要素、又は特徴のうちの2つ以上のいずれか又は全ての組合せで、個々に又は集合的に構成されと言ってもよく、本発明が関係する当技術分野で知られている均等物を有する具体的な整数が本明細書に記載されており、そのような知られている均等物は、個々に記載した場合と同様に、本明細書に組み込まれていると考えられる。

【0375】

[0388]好ましい実施形態について詳細に記載したが、本発明の範囲を逸脱することなく、多くの修正、変化、置換え、又は変更が当業者には明らかになることを理解されたい。

【図 1】

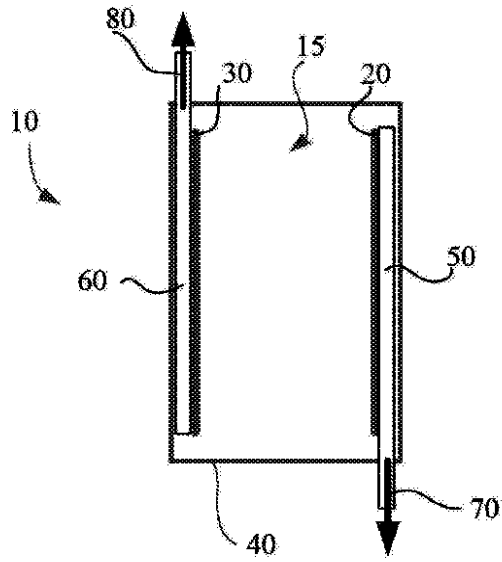


FIGURE 1

【図 2】

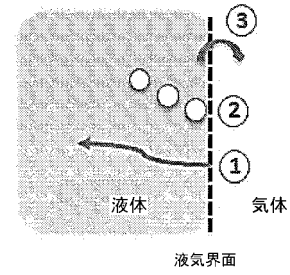


FIGURE 2

【図 3】

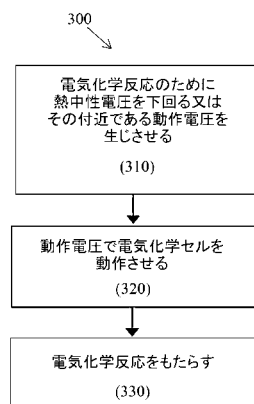


FIGURE 3

【図 4】

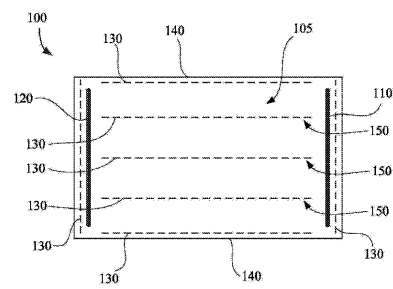


FIGURE 4

【図 5】

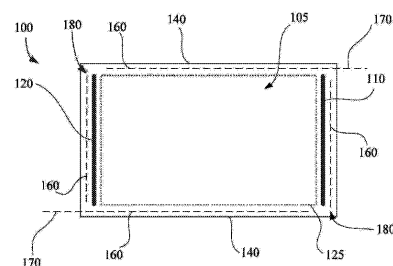


FIGURE 5

【図 6】

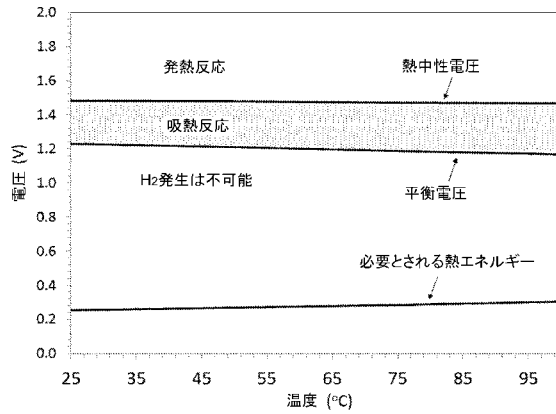


FIGURE 6

【図 7】

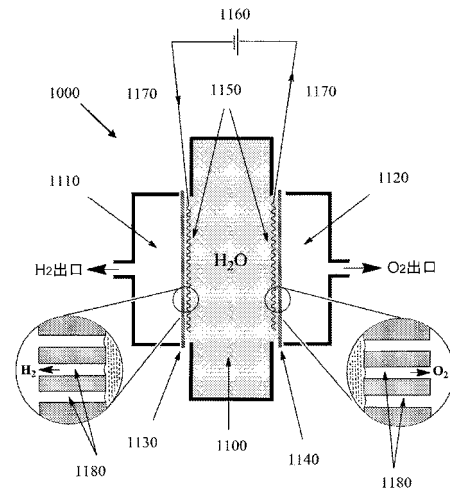
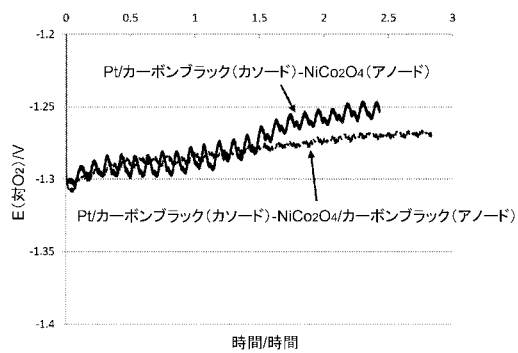


FIGURE 7

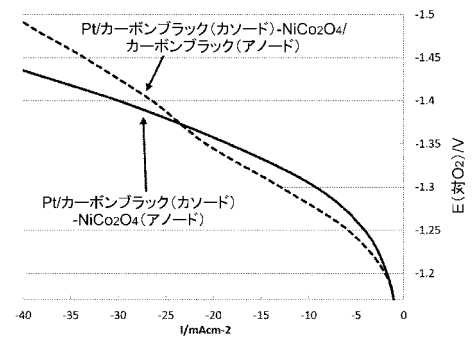
【図 8 A】



(a)

FIGURE 8

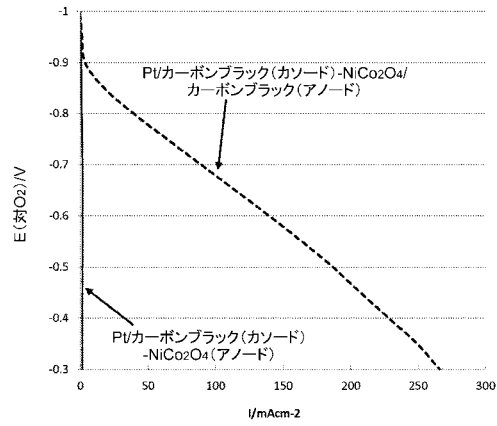
【図 8 B】



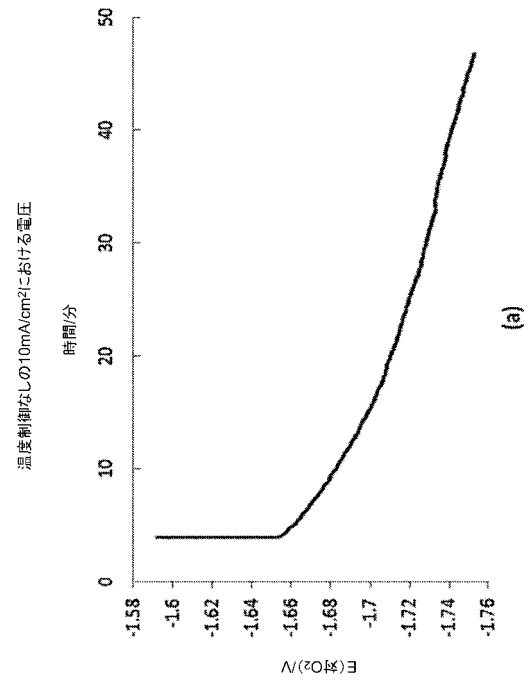
(b)

FIGURE 8

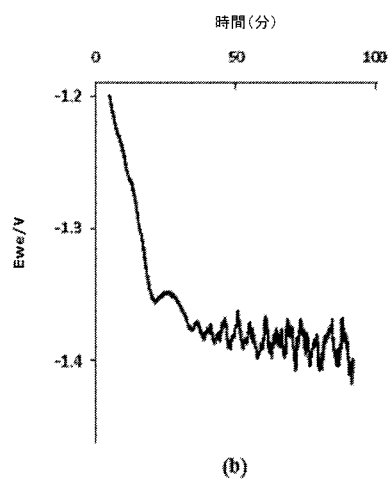
【図 8 C】

(c)
FIGURE 8

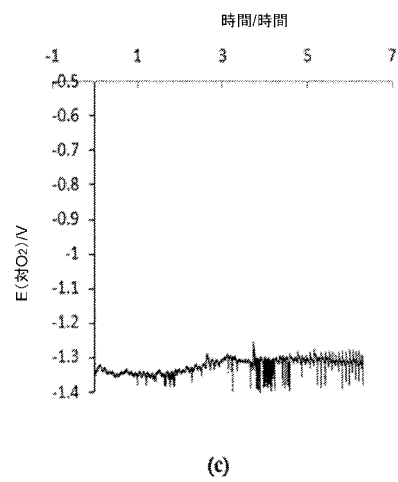
【図 9 A】

(a)
FIGURE 9

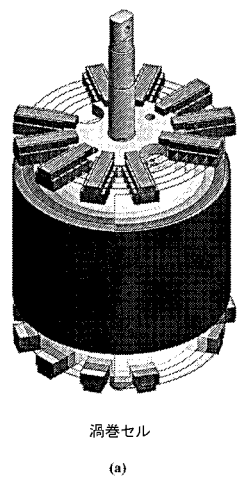
【図 9 B】

(b)
FIGURE 9

【図 9 C】

(c)
FIGURE 9

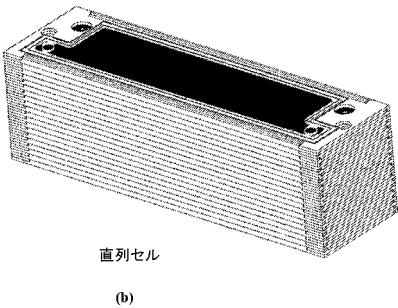
【図 1 0 A】



渦巻セル
(a)

FIGURE 10

【図 1 0 B】



直列セル
(b)

FIGURE 10

【図 1 1】

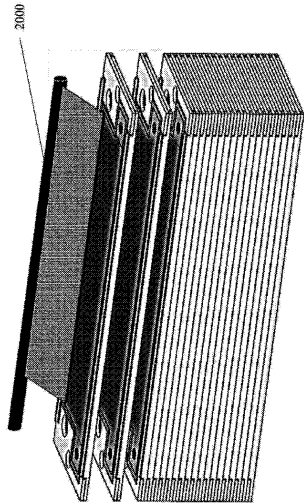


FIGURE 11

【図 1 2 A】

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
円形の横断面の加熱															
物理的特徴															
材料															
ニッケル 200															
P _{20C}															
温度係数															
温度係数															
推奨温度															
P _{adj}															
OD															
er															
l															
2															
m															
A															
50															
mm ²															
99210															
cmil															
R															
3.99E-03															
Ω															
V															
1.00E-04															
m ³															
6.13															
in ³															
P _(density)															
8.89E+03															
kg/m ³															
m															
0.89															
kg															

FIGURE 12

【図 1 2 B】

抵抗構成要素		有効	通し番号	部品番号	加熱	合計	圧力低下
接続ケーブル	1	1	1	1	0.6	0.00E+00	0.000
バスバー	1	1	1	13.9	3.99E-03	0.236	
メッシュ横断等価	1	64	200	1.51	96.6	8.68E-02	1.638
電極	1	63	1	-3.1	-194	90.0	
メッシュ折れ	1	42	200	0.14	5.7	7.83E-03	0.097
漏れ	1				192.8		
ポンプ負荷	1				5.4		
					120	9.86E-02	91.9

39.4 kWh/kg(HHV)

FIGURE 13

【図 1 3 B】

抵抗構成要素		有効	通し番号	部品番号	加熱	合計	圧力低下
接続ケーブル	1	1	1	1	0.6	0.00E+00	0.000
バスバー	1	1	1	13.9	3.99E-03	0.236	
メッシュ横断等価	1	64	200	1.51	96.6	8.68E-02	1.638
電極	1	63	1	-3.1	-194	90.0	
メッシュ折れ	1	42	200	0.14	5.7	7.83E-03	0.097
漏れ	1				192.8		
ポンプ負荷	1				5.4		
					120	9.86E-02	91.9

39.4 kWh/kg(HHV)

FIGURE 13

【図 1 3 A】

物理的特徴		動作特徴	
反応器直後	0.30 m	電極電流密度	10 mA/cm ²
セル長さ	7.0 m	電極電圧	1.43 V
キャリアジ領域	0.013 m	セル電流	59 A
要素幅	0.300 m	総電圧	95.3 V
サイトマスク	5.0 mm	総合抵抗例	35 mΩ
セル幅	0.295 m	総電力	5622 W
電極面積	0.590 m ²		
セルスペース厚さ	3.0 mm	冷却	
ガススペース厚さ	1.0 mm	6M KOH	4000 l/(kg·K)
他の厚さ	0.5 mm	入口温度	50 °C
総単位セル厚さ	9.0 mm	流速	0.060 l/s
セル数	63	出口温度	50.5 °C
総セル面積	37.2 m ²	流れ抵抗	1.34E+06 Pa s/l
		圧力低下	80494 Pa
		ポンプ効率	90 %
		ポンプ負荷	5 W
電気化学		化学電位	1.230 V
線中性電圧		線中性電圧	1.480 V
総配分		反応器生成	
P _{electrolysis}		24時間のH ₂ 生成	3.35 kg
P _{heat_H2}		24時間のH ₂ O消費	30.2 kg
P _{heat_averus}		滴下速度	6.98 l/秒
110 W		エネルギー入力	40.3 kWh/kg
HHV η (熱を使用)		HHV η (熱を使用)	97.9 %
LHV η (熱なし)		LHV η (熱なし)	81.4 %
HHV η 交互		HHV η 交互	97.9 %
LHV η 交互		LHV η 交互	81.3 %

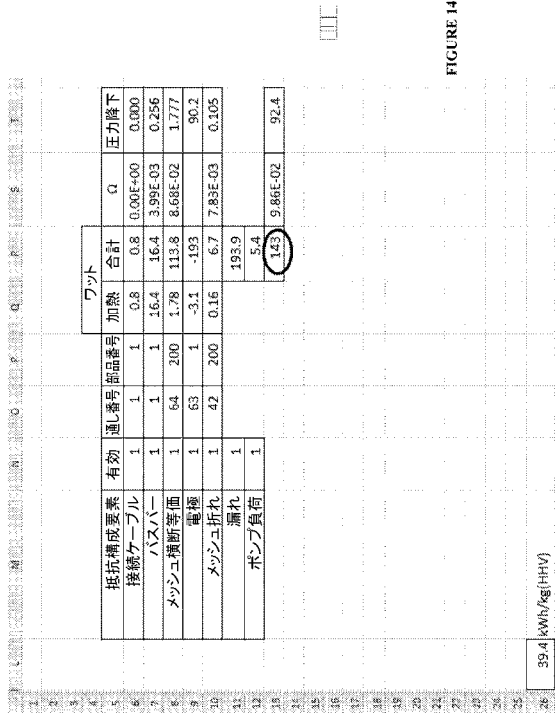
FIGURE 13

【図 1 4 A】

物理的特徴		動作特徴	
反応器直後	0.30 m	電極電流密度	10.81 mA/cm ²
セル長さ	7.0 m	電極電圧	1.43 V
キャリアジ領域	0.013 m	セル電流	60 A
要素幅	0.300 m	総電圧	96.3 V
サイトマスク	5.0 mm	総合抵抗例	35 mΩ
セル幅	0.295 m	総電力	6113 W
電極面積	0.590 m ²		
セルスペース厚さ	3.0 mm	冷却	
ガススペース厚さ	1.0 mm	6M KOH	4000 l/(kg·K)
他の厚さ	0.5 mm	入口温度	50 °C
総単位セル厚さ	9.0 mm	流速	0.060 l/s
セル数	63	出口温度	50.6 °C
総セル面積	37.2 m ²	流れ抵抗	1.34E+06 Pa s/l
		圧力低下	80494 Pa
		ポンプ効率	90 %
		ポンプ負荷	5 W
電気化学		化学電位	1.230 V
線中性電圧		線中性電圧	1.480 V
総配分		反応器生成	
P _{electrolysis}		24時間のH ₂ 生成	3.64 kg
P _{heat_H2}		24時間のH ₂ O消費	32.7 kg
P _{heat_averus}		滴下速度	7.58 l/秒
136 W		エネルギー入力	40.3 kWh/kg
HHV η (熱を使用)		HHV η (熱を使用)	97.9 %
LHV η (熱なし)		LHV η (熱なし)	81.2 %
HHV η 交互		HHV η 交互	97.7 %
LHV η 交互		LHV η 交互	81.3 %

FIGURE 14

【図 1 4 B】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2016/051231
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 1/04 (2006.01) C25B 11/06 (2006.01) C25B 15/00 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC and WPIAP with IPC/CPC class marks; C25B1, C25B9, C25B11, C25B15, H01M8, H01M4, Y02E60/366 and Keywords (electrolysis, thermoneutral, autothermal, volts, potential, catalyst, platinum, palladium, iron, cobalt, nickel, iridium, ruthenium, spinels, perovskites, PTFE, TEFLON) & like terms. EPOQUE Cluster - \$PATEN: EPODOC, WPIAP, TXPEA, TXPEB, TXPEC, TXPEE, TXPEF, TXPEH, TXPEI, TXPEP, TXPEPEA, TXPEPEB, TXPES, TXPUSE0A, TXPUSE1A, TXPUSEA, TXPUSEB, TXPW0EA and above class marks and keywords. EPOQUE Cluster - TXTE with keywords (PTFE, TEFLON, catalyst, volt, potential, neutral and like terms). Applicant name and inventor name, searched in Espacenet, Auspat and in internal databases provided by IP Australia. ESPACENET with CPC mark H01M4 or Y02E60/366 and keywords; electrolysis, thermoneutral, catalyst and PTFE and like terms. ESPACENET GOOGLE Patents AND GOOGLE Advanced Patent search with keywords: electrolysis, thermoneutral, catalyst, PTFE and like terms.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex		
* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 2 March 2017		Date of mailing of the international search report 02 March 2017
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaaustralia.gov.au		Authorised officer Kosala Gunatillaka AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262223652

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2016/051231
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4585532 A (MARTIN et al.) 29 April 1986 Claim 1; column 4, lines 3 – 24; paragraph 4, lines 34 - 39; and Examples	1- 3, 7 - 9, 11 – 14, 17, 19, 24, 25, 28 - 30, 32 – 35, 41 - 43, 45, 46, 48, 49
Y	As above	15, 16, 22, 23
X	US 2009/0325014 A1 (NEWKIRK) 31 December 2009 Claims 1 & 8 and paragraphs [0008], [0019], [0020] & [0024]	1- 10, 19, 24, 25, 32 – 40
Y	As above	15, 16, 22, 23
Y	WO 2014/082170 A1 (AXINE WATER TECHNOLOGIES INC) 05 June 2014 Claim 1; from page 12, line 32 to page 33, line 13 and claims 16 - 18	15, 16, 22, 23
A	GB 2066293 A (HAROLD PATRICK ADAIR NELSON) 08 July 1981 Abstract	
A	EP 2149626 A1 (MARTIMORT, OLIVIER [FR]) 03 February 2010, Google machine translation of the specification Abstract and paragraphs [0009] - [0016]	
A	EP 0014596 B1 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION [US]) 14 September 1983 Claims 1 & 10 and Examples	

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2016/051231

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
the subject matter listed in Rule 39 on which, under Article 17(2)(a)(i), an international search is not required to be carried out, including
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Box for Details

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/AU2016/051231
Supplemental Box	
Continuation of: Box III This International Application does not comply with the requirements of unity of invention because it does not relate to one invention or to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. This Authority has found that there are different inventions based on the following features that separate the claims into distinct groups: • Claims 1 – 31 are directed to a method for management of an electrochemical cell comprising; electrodes and an electrolyte between the electrodes. The feature of said method comprising; creating an operational voltage for the electrochemical cell that is below or about the thermoneutral voltage for an electrochemical reaction at an operating temperature; and operating the electrochemical cell at the operational voltage and the operating temperature to produce the electrochemical reaction, wherein a catalyst applied to at least one of the electrodes facilitates the electrochemical reaction at the operational voltage and the operating temperature, is specific to this group of claims. • Claims 32 – 44 are directed to an electrochemical cell. The feature of said cell comprising; electrodes; an electrolyte between the electrodes; and a catalyst applied to at least one of the electrodes to facilitate an electrochemical reaction at an operational voltage of the electrochemical cell; wherein the operational voltage is below or about the thermoneutral voltage for an electrochemical reaction, is specific to this group of claims. • Claims 45 – 49 are directed to a catalyst for an electrochemical cell comprising electrodes and an electrolyte between the electrodes. The feature of said catalyst comprising a mixture of one or more catalytic materials selected from the group of: precious metals, Pt black, Pt supported on carbon materials, Pt on carbon black, Pt/Pd on carbon materials, Pt/Pd on carbon black, IrO₂, RuO₂, Nickel, nanoparticulate nickels, sponge nickels, Raney nickel, nickel foams, Nickel alloys, NiMo, NiFe, NiAl, NiCo, NiCoMo, Nickel oxides, oxyhydroxides, hydroxides, Spinel, NiCo₂O₄, Co₃O₄, LiCo₂O₄, Perovskites, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, Iron, iron compounds, nanoparticulate iron powders, Molybdenum compounds, MoS₂, Cobalt, cobalt compounds, nanoparticulate cobalt powders, Manganese, manganese compounds, and nanoparticulate manganese powders; and polytetrafluoroethylene (PTFE); wherein the catalyst is able to be applied to at least one of the electrodes to facilitate an electrochemical reaction at an operational voltage of the electrochemical cell that is below or about the thermoneutral voltage for the electrochemical reaction, is specific to this group of claims. PCT Rule 13.2, first sentence, states that unity of invention is only fulfilled when there is a technical relationship among the claimed inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. PCT Rule 13.2, second sentence, defines a special technical feature as a feature which makes a contribution over the prior art. When there is no special technical feature common to all the claimed inventions there is no unity of invention. In the above groups of claims, the identified features may have the potential to make a contribution over the prior art but are not common to all the claimed inventions and therefore cannot provide the required technical relationship. The only feature common to all of the claimed inventions and which provides a technical relationship among them is an electrochemical cell comprising: electrodes; an electrolyte between the electrodes; and a catalyst applied to at least one of the electrodes to facilitate an electrochemical reaction at an operational voltage of the electrochemical cell; wherein the operational voltage is below or about the thermoneutral voltage for an electrochemical reaction. However this feature does not make a contribution over the prior art because it is disclosed in: US 4585532 A (MARTIN et al.) 29 April 1986 (claim 1 and column 4, lines 3 – 18) Therefore in the light of this document this common feature cannot be a special technical feature. Therefore there is no special technical feature common to all the claimed inventions and the requirements for unity of invention are consequently not satisfied <i>a posteriori</i>.	
Form PCT/ISA/210 (Supplemental Box) (July 2009)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2016/051231	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 4585532 A	29 April 1986	US 4585532 A	29 Apr 1986
		DE 3612666 A1	30 Oct 1986
		FR 2581082 A1	31 Oct 1986
		GB 2174409 A	05 Nov 1986
		GB 2174409 B	09 Aug 1989
		JP S61250189 A	07 Nov 1986
		NL 8600884 A	17 Nov 1986
		NO 861291 A	27 Oct 1986
US 2009/0325014 A1	31 December 2009	US 2009325014 A1	31 Dec 2009
		US 8163158 B2	24 Apr 2012
WO 2014/082170 A1	05 June 2014	WO 2014082170 A1	05 Jun 2014
		AU 2013351879 A1	11 Jun 2015
		CA 2891192 A1	05 Jun 2014
		CN 104812709 A	29 Jul 2015
		EP 2928833 A1	14 Oct 2015
		HK 1211566 A1	27 May 2016
		JP 2016507354 A	10 Mar 2016
		KR 20150092216 A	12 Aug 2015
		US 2015321929 A1	12 Nov 2015
GB 2066293 A	08 July 1981	GB 2066293 A	08 Jul 1981
		GB 2066293 B	16 Feb 1983
EP 2149626 A1	03 February 2010	EP 2149626 A1	03 Feb 2010
		FR 2934610 A1	05 Feb 2010
EP 0014596 B1	14 September 1983	EP 0014596 A1	20 Aug 1980
		EP 0014596 B1	14 Sep 1983
		CA 1134903 A	02 Nov 1982
		JP S55107792 A	19 Aug 1980
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.			

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 2015905158

(32)優先日 平成27年12月14日(2015.12.14)

(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

(31)優先権主張番号 2015905160

(32)優先日 平成27年12月14日(2015.12.14)

(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

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

(72)発明者 スウィガース, ゲルハルト フレデリック
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2500, ノース ウーロンゴン, モンタギュー ストリート 56

(72)発明者 シーモア, エリック オースティン
アメリカ合衆国, コロラド州, フォート コリンズ, ウィロー クリーク ドライブ 2625

(72)発明者 ティワリ, プレルナ
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2500, ウーロンゴン, リージェント ストリート 16/7

(72)発明者 チェコーラス, ジョージ
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2500, ウーロンゴン, クラウン ストリート 26/313-323

Fターム(参考) 4K011 AA29 AA31 AA32 AA49 AA50 DA01

4K021 AA01 BA02 BB03 BB05 BC05 CA12 DA04 DA09 DA10 DA13