



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0071401
(43) 공개일자 2018년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/04 (2006.01) C25B 13/04 (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01) C25B 9/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 13/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7016943
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/062957
- (87) 국제공개번호 WO 2017/087911
국제공개일자 2017년05월26일
- (30) 우선권주장
62/257,111 2015년11월18일 미국(US)
15/061,427 2016년03월04일 미국(US)

- (71) 출원인
필드 업그레이딩 리미티드
캐나다 티2쥐 1비1 앨버타주 캘거리 퍼스트 스트리트
리트 에스이 1100 스위트 201
- (72) 발명자
마바라주, 사이
미국 84119 유타주 솔트 레이크 시티 사우스 900
웨스트 2425
- (74) 대리인
양영준, 김영

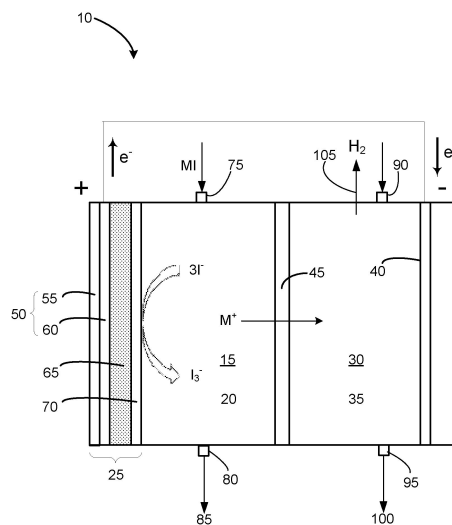
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **염료 감응 태양 전지 기반의 애노드를 사용하는 수소의 전기 화학적 생산**

(57) 요약

본 발명은 수소를 생산하기 위한 전기 화학 시스템과 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 시스템과 방법은, 애노드액과 접촉한 포토 애노드를 보유하는 애노드액 구획을 포함한 전기화학 전지를 제공하는 단계를 포함하고, 애노드액은 알칼리 금속 요오드화물을 포함한다. 포토 애노드는 염료 감응 태양 전지의 애노드 구성요소를 포함한다. 전지는, 환원되어 수소를 형성하는 물질을 포함하는 캐소드액과 접촉한 캐소드를 보유하는 캐소드액 구획을 더 포함한다. 또한, 전지는, 애노드액 구획을 캐소드액 구획으로부터 분리하는 알칼리 양이온 전도성 막을 포함한다. 포토 애노드가 조사됨에 따라, 요오드화 이온은 산화되어 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 형성하고, 캐소드로 이동하여 수소를 형성하는 전자를 형성한다. 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키기 위한 장치와 방법이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 15/08 (2013.01)

C25B 9/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수소를 생산하는 방법에 있어서,

애노드액(anolyte)을 보유하는 애노드액 구획(anolyte compartment)으로서, 상기 애노드액 구획은 상기 애노드액과 접촉한 포토 애노드(photo anode)를 포함하고, 상기 애노드액은 알칼리 금속 요소드화물을 포함하는, 상기 애노드액 구획;

캐소드액(catholyte)을 보유하는 캐소드액 구획(catholyte compartment)으로서, 상기 캐소드액 구획은 상기 캐소드액과 접촉한 캐소드(cathode)를 포함하고, 상기 캐소드액은 전기 화학적으로 환원되어 수소와 환원 생성물을 형성하는 환원 가능 물질을 포함하는, 상기 캐소드액 구획; 및

알칼리 금속의 양이온에 대해 선택성이 있고 상기 캐소드액 구획으로부터 상기 애노드액 구획을 분리하는 알칼리 양이온 전도성 막을 포함하는, 전기화학 전지를 제공하는 단계;

요소드화 이온을 산화시켜 분자 요소드와 전자 또는 삼요소드화 이온과 전자를 형성하도록 상기 포토 애노드를 조사하는 단계; 및

상기 환원 가능 물질을 환원시켜 수소와 환원 생성물을 형성하도록 상기 포토 애노드로부터 상기 캐소드로 전자를 전도시키는 단계를 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 포토 애노드는, 투명한 전도성 기판을 형성하기 위해 광학적으로 투명한 유리 기판 위에 투명한 전도성 재료 층을 포함하는 염료 감응 태양 전지 기반의 애노드를 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 포토 애노드는, 상기 투명한 전도성 기판과 연통하거나 또는 상기 투명한 전도성 기판에 부착된 와이드 갭 반도체 집전장치를 더 포함하는, 수소 생산 방법.

<청구항 3>

제 3항에 있어서, 상기 포토 애노드는, 상기 투명한 전도성 기판과 연통하거나 또는 상기 투명한 전도성 기판에 부착된 광 수용성 염료를 더 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 알칼리 양이온 전도성 막은, NaSICON 막, LiSICON 막, KSICON 막, KSICON형 막, 나트륨 전도성 유리, β 또는 β'' 알루미늄나 막, 및 고형 중합체 나트륨 이온 전도성 막으로부터 선택되는, 수소 생산 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 환원 생성물은 알칼리 수산화물을 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 요소드화물은 요소드화나트륨을 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 분자 요소드 또는 삼요소드화나트륨을 형성하도록 상기 애노드액에서 상기 요소드화나트륨을 산화시키는 단계를 더 포함하고, 상기 분자 요소드 또는 삼요소드화나트륨을 수산화나트륨과 반응시켜 상기 요소드화나트륨을 재생시키는 단계를 더 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,
 상기 애노드액 구획으로부터 상기 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 회수하는 단계;
 상기 캐소드액 구획으로부터 상기 환원 생성물을 회수하는 단계; 및
 상기 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 반응시켜 상기 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키는 단계를 더 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 캐소드액은 수산화나트륨 수용액을 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 캐소드액은 비 수성 메탄올/메톡시화나트륨 용액을 포함하는, 수소 생산 방법.

청구항 11

전기화학 전지에 있어서,
 애노드액을 보유하고, 상기 애노드액과 접촉한 포토 애노드를 포함하는 애노드액 구획으로서, 상기 애노드액은 알칼리 금속 요오드화물을 포함하고, 상기 포토 애노드를 조사할 경우 요오드화 이온이 산화되어 분자 요오드화 전자 또는 삼요오드화 이온과 전자가 형성되는, 상기 애노드액 구획;
 캐소드액을 보유하고, 상기 캐소드액과 접촉한 캐소드를 포함하는 캐소드액 구획으로서, 상기 캐소드액은 수소를 형성하도록 전기 화학적으로 환원될 수 있는 환원 가능 물질을 포함하는, 상기 캐소드액 구획;
 알칼리 금속의 양이온에 대해 선택성이 있는 알칼리 양이온 전도성 막으로서, 상기 막은 상기 애노드액 구획과 상기 캐소드액 구획 사이에 위치하는, 상기 알칼리 양이온 전도성 막;
 상기 포토 애노드에서 형성된 전자가 상기 캐소드로 이동하여 상기 캐소드액 구획의 상기 환원 가능 물질을 환원시켜 수소와 환원 생성물을 형성하도록 하는 전기 경로를 제공하기 위해 상기 포토 애노드와 상기 캐소드 사이에 있는 전기 연결부;
 상기 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 제거하기 위한 애노드액 구획 배출구; 및
 상기 환원 생성물을 제거하기 위한 캐소드액 구획 배출구를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 애노드액 구획으로부터 상기 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 수용하고 상기 캐소드액 구획으로부터 환원 생성물을 수용하기 위한 유입구를 포함하는 재생 전지를 더 포함하고, 상기 재생 전지는, 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온과 환원 생성물 사이의 화학 반응이 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키도록 구성된, 전기화학 전지.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 애노드는, 투명한 전도성 기판을 형성하기 위해 광학적으로 투명한 유리 기판 위에 투명한 전도성 재료 층을 포함하는 염료 감응 태양 전지형 애노드인, 전기화학 전지.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 애노드는, 상기 투명한 전도성 기판과 연통하거나 또는 상기 투명한 전도성 기판에 부착된 와이드 갭 반도체 집전장치를 더 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 애노드는, 상기 투명한 전도성 기판과 연통하거나 또는 상기 투명한 전도성 기판에 부착된 광 수용성 염료를 더 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 16

제 11항에 있어서, 상기 알칼리 양이온 전도성 막은, NaSICON 막, LiSICON 막, KSICON 막, 나트륨 전도성 유리, 베타 알루미늄 막, 및 고형 중합체 나트륨 이온 전도성 막으로부터 선택되는, 전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은, 2015년 11월 18일자로 출원되고 명칭이 "저비용의, 태양열에 의한 전력과 연료 생성"인 미국 가출원 번호 제62/257,111호의 이익을 주장한다. 이 출원은 또한 2016년 3월 4일자로 출원되고 명칭이 "수소의 전기 화학적 생산"인 미국 특허 출원 번호 제 15/061,427호의 부분 계속 출원이다. 참조된 출원은 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 수소의 전기 화학적 생산에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 애노드가 염료 감응 태양 전지(DSSC)의 애노드 구성요소를 포함하는 전기화학 전지의 사용을 통하여 수소를 생산하는 시스템과 방법을 제공한다.

배경 기술

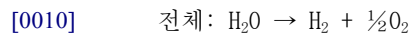
[0004] 수소 가스는 다양한 산업 응용분야에 사용된다. 예를 들어, 수소는, 비료용 암모니아의 생성, 수소화 분해(hydrocracking)로 불리는 공정을 통한 중질 석유 공급원의 경질 분류(fraction)로의 변환, 니켈-수소 전지의 생산, 및 기타 여러 응용분야에서 흔히 사용된다. 수소는 청정한 연소 연료이고 연료 전지를 위한 에너지 공급원이다.

[0005] 이러한 응용분야에서 사용하기 위한 수소를 얻기 위해, 수소는 물의 전기분해, 산과 금속의 반응, 천연 가스의 증기 개질(steam reformation), 탄화수소의 부분 산화, 및 기타 여러 방법을 포함하는, 여러 가지의 기술을 통해 생산될 수 있다.

[0006] 실제로, 일부 경우에, 수소 가스는 물의 전기분해를 통해 형성된다. 이러한 경우에, 물 또는 알칼리성 수용액은, 애노드와 캐소드를 포함하는 전해 전지(electrolytic cell)에 위치한다. 그 다음, 전류가 애노드와 캐소드 사이를 통과할 때, 물의 환원에 의해 캐소드에서 수소가 생산되고, 물의 산화에 의해 애노드에서 산소가 생산된다. 예를 들어, 전통적인 알칼리성 물 전기분해를 위한 두 개 전극의 반쪽 반응은 다음과 같다:



[0009] 또한, 전통적인 알칼리성 물 분해의 전체 반응은 다음과 같다:



[0011] 수소로의 태양 에너지 변환을 위한 효과적인 저비용 시스템의 구축은 태양광 에너지 사용과 에너지 저장의 분야에서 매력적인 옵션이다. 광 촉매적으로 물을 분해하는 것이 유망한 기술로 연구되었지만 [에스. 라잠발(S. Rajaambal) 등의, 물 분해로부터 태양열에 의한 H₂ 생성의 최근 개발, J. Chem. Sci. Vol. 127, No. 1, 2015년 1월, 33~47페이지], 태양 에너지의 가시광 부분을 이용할 수 있는 유능한 시스템은 아직 입증되지 않았다. 전형적으로, 직접적인 태양열 물 분해는 와이드 밴드 갭 반도체 광촉매를 이용하여 이루어진다. 지금까지, 입증된 최고 효율은, (1) 완전한 가시 스펙트럼을 포함하는 효율적인 광자 수확, (2) 충분한 전자 플럭스의 생성, 및 (3) 의도된 물 분해 반응을 위한 전하 캐리어의 이용 및 전자 정공 재결합의 감소를 갖는 제한으로 인해, 10%보다 훨씬 낮다.

[0012] 이 기술 분야에는 태양열 전기화학 전지의 사용을 통해 수소를 생산하기 위한 개선된 시스템과 방법이 필요하다.

발명의 내용

- [0013] 개시된 발명은 전기화학 전지의 사용을 통해 수소 가스를 생산하기 위한 장치와 방법을 제공한다. 전기화학 전지는, 애노드액(anolyte) 및 애노드액과 접촉한 포토 애노드(photo anode)를 보유하는 애노드액 구획, 캐소드액(catholyte) 및 캐소드액과 접촉한 캐소드를 보유하는 캐소드액 구획, 알칼리 금속의 양이온에 대해 선택성이 있는 알칼리 양이온 전도성 막(상기 막은 애노드액 구획과 캐소드액 구획 사이에 위치함), 및 포토 애노드와 캐소드 사이의 전기 연결부를 포함한다. 애노드액은 적합한 용매에 알칼리 금속 요오드화물을 포함한다. 용매는 수성 또는 유기 용매일 수 있다.
- [0014] 포토 애노드는 염료 감응 태양 전지(DSSC)의 애노드 구성요소를 포함한다. DSSC는 태양 복사열을 직접 전류로 변환하는 반도체 광전지 디바이스이다. DSSC 애노드 구성요소는, (i) 투명한 전도성 기판을 형성하기 위해 광학적으로 투명한 유리 기판 위의 투명한 전도성 재료 층; (ii) 전자 전도를 활성화하기 위해 애노드 위에 증착된 메조 다공성(mesoporous) 산화물 층(전형적으로, TiO_2)일 수 있는 투명한 전도성 기판과 통하거나 또는 부착된 와이드 갭 반도체 집전장치; 및 (iii) 광 흡수를 향상시키기 위해 투명한 전도성 기판과 통하거나 또는 부착된 광 수용성 전하 이동 염료{감광제(sensitizer)}를 포함한다.
- [0015] 태양광에 노출되면, 염료 감광제가 들뜨게 되고 메조 다공성 산화물 필름의 전도 밴드에 전자를 주입한다. 이들 생성된 전자는 애노드로 전도되고, 캐소드 표면에서 전해질에 의해 수집되어 사이클(즉, 수소의 생산)을 완료하기 전에 외부 로드(external load)에서 이용된다. 염료와 접촉하고 있는 전해질 내의 알칼리 금속 요오드화물은 다음으로, 염료를 초기의 들뜨지 않은 상태로 복구시키는 염료에 전자를 제공하는 반면, 알칼리 금속 요오드화물 자체는 삼요오드화물(triiodide) 또는 분자 요오드로 산화된다. 따라서, 포토 애노드를 조사하면 요오드 이온을 산화시켜 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 형성하고 전자를 생성한다. 알칼리 금속이 나트륨인 실시예에서, 다음의 반응이 애노드에서 일어날 수 있다:
- [0016] $NaI \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + Na^+ + e^-$
- [0017] $3NaI \rightarrow I_3^- + 3Na^+ + 2e^-$
- [0018] 캐소드액은 수소를 형성하도록 전기 화학적으로 환원될 수 있는 환원 가능 물질을 포함한다. 캐소드액에 포함될 수 있는 적합한 물질의 일부 예는, 수성 알칼리 수산화물 또는 탄산염(예를 들어, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨) 및/또는 비 수성 메탄올/알칼리 메톡시화물 용액(예를 들어, 비 수성 메탄올/메톡시화나트륨 용액)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 환원 가능 물질이 물인 실시예에서, 다음의 비 제한적인 반응이 캐소드에서 일어날 수 있다:
- [0019] $H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$
- [0020] $2Na^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2NaOH + H_2$ (여기서, 캐소드액은 수용액을 포함하고, Na^+ 양이온은 애노드액으로부터 알칼리 양이온 선택성 막을 통하여 캐소드액으로 운반된다).
- [0021] 환원 가능 물질이 메탄올인 실시예에서, 다음의 비 제한적인 반응이 캐소드에서 일어날 수 있다:
- [0022] $2Na^+ + 2CH_3OH + 2e^- \rightarrow 2NaOCH_3 + H_2$ (여기서, 캐소드액은 메탄올을 포함하고, Na^+ 양이온은 애노드액으로부터 알칼리 양이온 선택성 막을 통하여 캐소드액으로 운반된다).
- [0023] 알칼리 양이온 선택성 막에 관하여, 막은 사실상 임의의 적합한 알칼리 양이온 선택성 막을 포함할 수 있다. 이러한 막의 일부 예는, NaSICON 막, LiSICON 막, KSICON 막, 나트륨 전도성 유리, β 또는 β'' 알루미늄 나트륨 이온 전도성 막을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 포토 애노드와 캐소드 사이의 전기적 연결은, 포토 애노드에서 형성된 전자가 캐소드로 이동하여 캐소드액 구획에서 환원 가능 물질을 환원시켜 수소 및 환원 생성물을 형성하는 전기 경로를 제공한다.
- [0025] 전기화학 전지는 분자 요오드를 제거하기 위한 애노드액 구획 배출구와 환원 생성물을 제거하기 위한 캐소드액 구획 배출구를 더 포함한다.
- [0026] 전기화학 전지는 재생 전지를 가질 수 있다. 재생 전지는 애노드액 구획으로부터 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 수용하고, 캐소드액 구획으로부터 환원 생성물을 수용하기 위한 유입구를 포함한다. 재생 전지는, 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온과 알칼리 수산화물과 같은 환원 생성물 사이의 화학 반응이 알칼리 금속 요오드화

물을 재생시키도록 구성된다. 예를 들어, 수산화나트륨이 캐소드액 구획에서 형성된 환원 생성물인 경우, 분자 요오드 또는 삼요오드화물 착이온과 수산화나트륨은 함께 반응되어 요오드화나트륨을 재생할 수 있고, 이는 전지를 통해 재순환될 수 있다. 이러한 알칼리 금속 요오드화물의 재생은 신선한 알칼리 금속 요오드화물을 공급할 필요없이 물로부터 수소의 연속적인 생산을 보장한다.

[0027] 개시된 발명은 본원에 기재된 바와 같이 전기화학 전지의 사용을 통해 수소 가스를 생산하기 위한 방법을 제공한다. 포토 애노드를 조사하면, 요오드화 이온은 산화되어 분자 요오드와 전자 또는 삼요오드화 이온과 전자를 형성한다. 전자는 포토 애노드로부터 캐소드로 전도되어 환원 가능 물질을 환원시켜 수소와 환원 생성물을 형성한다.

[0028] 개시된 방법은 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 캐소드액 구획에서 생성된 환원 생성물과 반응시켜 알칼리 금속 요오드화물을 재생하는 단계를 더 포함할 수 있다. 환원 생성물의 비 제한적인 예는 알칼리 금속 수산화물 또는 탄산염 및 알칼리 금속 메톡시화물을 포함한다. 따라서, 알칼리 금속 요오드화물을 재생하는 단계는, 애노드액 구획으로부터 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 회수하는 단계, 캐소드액 구획으로부터 환원 생성물을 회수하는 단계, 및 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 반응시켜 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 이러한 특징과 이점은 다음의 상세한 설명과 첨부된 청구범위로부터보다 보다 충분히 명백해질 것이고, 또는 이후 기재된 바와 같이 본 발명의 실시예에 의해 알 수 있게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명의 상술한 특징 및 다른 특징과 이점이 얻어지고 쉽게 이해될 수 있도록, 앞에 간략하게 기술된 본 발명의 더욱 구체적인 설명이 첨부된 도면에 예시된 그 특정 실시예를 참조하여 제공될 것이다. 도면은 본 발명의 전형적인 실시예만을 도시하고 그 범위를 제한하는 것으로는 간주되지 않는다는 점을 이해하면, 본 발명은 첨부된 도면의 사용을 통해 더 구체적이고 상세하게 기술되고 설명될 것이다:

도 1은, 수소를 생산하도록 구성된 전기화학 전지의 대표적인 실시예의 개략도를 도시한다.

도 2a는, 전기화학 전지를 사용하기 위한 방법의 대표적인 실시예를 나타내는 흐름도를 도시한다.

도 2b는, 전지가 요오드화나트륨을 포함하는 애노드액과, 수산화나트륨 용액을 포함하는 캐소드액을 포함하는 전기화학 전지의 대표적인 실시예의 개략도를 도시한다.

도 3은, 쿠마린(coumarin) NKX-2677 염료 시스템에 대한 에너지 다이어그램과 함께, 전자 공여체로 요오드화물(I⁻)을 사용하는 염료 감응 n형 반도체 상에서 물로부터 H₂가 방출되는 것의 개념도를 도시한다.

도 4a와 도 4b는, 예비 수소 생성 전기분해 전지로부터 얻어진 전압 대 시간의 그래프이다.

도 5는, DSSC의 애노드의 현미경 사진이다.

도 6은, 도 5에 도시된 DSSC 애노드의 유형에 대한 평균 광전 특징(전압 대 전류 밀도)의 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 명세서 전반에 걸쳐서 "일 실시예", "실시예", 또는 유사한 언어를 언급하는 것은, 실시예와 관련하여 기술된 구체적인 특성, 구조, 또는 특징이 본 발명의 적어도 일 실시예에 포함되어 있음을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐서 "일 실시예에서", "실시예에서", 및 유사한 언어와 같은 표현이 나타나는 것은, 모두 동일한 실시예를 가리킬 수 있지만, 반드시 그렇지는 않다. 또한, 다음의 설명이 기술된 발명의 다양한 구성요소와 공정의 여러 실시예와 예를 언급하지만, 기술된 모든 실시예와 예는, 모든 면에서, 단지 예시적이고 어떠한 방식으로도 제한적이지는 않은 것으로 간주되어야 한다.

[0032] 또한, 본 발명의 기술된 특성, 구조, 특징, 공정, 또는 방법은 하나 이상의 실시예에서 임의의 적합한 방식으로 결합될 수 있다. 다음의 설명에서, 본 발명의 실시예의 충분한 이해를 제공하기 위해, 적합한 애노드액, 캐소드액, 알칼리 양이온 선택성 막, 애노드 재료, 캐소드 재료 등의 예와 같이, 많은 구체적 세부 사항들이 제공된다. 그러나, 당업자는 하나 이상의 구체적 세부 사항 없이, 또는 다른 방법, 구성요소, 재료 등으로 본 발명이 실시될 수 있음을 인식할 것이다. 다른 예에서, 공지된 구조, 재료, 공정, 또는 작업은 본 발명의 불명료한 측면들을 피하기 위해 상세히 도시되거나 기술되지 않는다.

- [0033] 개시된 발명에서, 20%를 초과하는 효율 시스템을 갖는 신규 장치가 개시된다. 일 실시예에서, 염료 감응 태양 전지(DSSC)의 애노드 구성요소는 태양 에너지를 효과적으로 이용하여 물 전기분해를 수행하도록 비 전통적인 세라믹 막을 기초로 한 전기분해 전지와 결합된다. 개시된 일 실시예에서, 본 발명의 장치는 알칼리 양이온 선택성 막에 의해 분리된 두 개의 개별 구획에서 태양 에너지 수확과 물 분리를 개별적으로 수행한다. 알칼리 양이온 선택성 막은 세라믹 이온 전도체일 수 있다. 세라믹 알칼리 이온 전도체는 임의의 수의 알칼리 금속 이온 전도체일 수 있다. 일 실시예에서, 알칼리 이온 전도체는 NaSICON을 포함한다. 태양 전자의 생성은 염료 감응 태양 전지 기반의 애노드를 사용하여 애노드 구획에서 행하여진다. 전자는 알칼리성 물에서 캐소딕 수소 생성이 일어나는 캐소드 구획으로 운반된다. 세라믹 이온 전도성 막은, 공통 이온 전하 캐리어가 애노드 구획과 캐소드 구획 사이에서 이동할 수 있게 하면서, 두 개의 전극 구획에서 두 개의 별개 현상이 일어나도록 한다.
- [0034] 기술된 시스템과 방법의 더 나은 이해를 제공하기 위해, 전기화학 전지는 아래에서 보다 상세히 기술된다. 전지의 이러한 설명 뒤에는 전지가 동작할 수 있는 방식에 관한 보다 상세한 설명이 이어진다.
- [0035] 이제 전기화학 전지로 돌아가서, 전지는 수소 가스를 생산하도록 허용하는 캐소드에 전기적으로 연결된 포토 애노드를 포함한다. 비 제한적인 예시로서, 도 1은 전기화학 전지(10)가 애노드액(20)과 포토 애노드(25)를 수용하는 애노드액 구획(15)을 포함하는 대표적인 실시예를 도시한다. 캐소드액 구획(30)은 캐소드액(35)과 캐소드(40)를 수용한다. 알칼리 금속의 양이온에 대해 선택성이 있는 알칼리 양이온 선택성 막(45)은 캐소드액 구획(30)으로부터 애노드액 구획(15)을 분리한다.
- [0036] 일반적으로 애노드액 구획(15)과 캐소드액 구획(30)에 관해서, 2개의 구획은 임의의 적합한 형상일 수 있고, 전지(10)가 의도된 대로 작용할 수 있도록 하는 임의의 다른 적합한 특징을 가질 수 있다. 예로서, 애노드액 구획과 캐소드액 구획은 관형, 직사각형, 또는 임의의 다른 적합한 형상일 수 있다.
- [0037] 애노드액(20)은 요오드화나트륨, 요오드화리튬 또는 요오드화칼륨과 같은 알칼리 금속 요오드화물을 포함한다. 포토 애노드(25)는 애노드액(20)과 접촉되어 있다. 알칼리 금속 요오드화물은, 첨가된 분자 요오드를 갖거나 또는 갖지 않고, 1 내지 12M 범위의 농도를 가질 수 있다. 알칼리 금속 요오드화물은 고체 상태 구성으로 사용될 수 있다.
- [0038] 포토 애노드(25)는 염료 감응 태양 전지(DSSC)의 애노드 구성요소를 포함한다. 보다 구체적으로, 포토 애노드(25)는 투명한 전도성 기관(50)을 포함한다. 투명한 전도성 기관(50)은 투명한 전도성 재료 층(60)을 위에 갖는 광학적으로 투명한 유리 기관(55)을 포함할 수 있다.
- [0039] 포토 애노드(25)는 투명한 전도성 기관(50)과 통하거나 또는 부착된 와이드 갭 반도체 집전장치(65)를 더 포함한다. 반도체 집전장치(65)는 전자 전도성을 활성화하기 위해 투명한 전도성 기관 위에 증착된 TiO₂와 같은 메조 다공성 산화물 층일 수 있다. 광 수용성 전하 이동 염료(70)(감광제)는 광 흡수를 향상시키기 위해 투명한 전도성 기관(50)과 통하거나 부착되어 있다. 일 실시예에서, 전하 이동 염료(70)는 메조 다공성 이산화티타늄(65) 상에 코팅된다.
- [0040] 도 5는, 도 1에서 확인된 바와 같은 구조를 갖는 DSSC의 애노드의 현미경 사진이다. 투명한 전도성 기관(50)은 플루오르 도핑된 산화주석(FTO)이다. 인듐 도핑된 산화주석(ITO)과 같지만, 이에 제한되지 않는 다른 공지된 투명한 전도성 재료가 또한 사용될 수 있다. 와이드 갭 반도체 집전장치(65)는 이산화티타늄이고, 전하 이동 염료(70)는 CH₃NH₃PbI₃였다. 시스-비스(이소티오시아네이트)-비스(2,20-비피리딜-4,40디카르복실레이트)-Ru(II)(N719로 알려짐)와 같지만, 이에 제한되지 않는 다른 공지된 전하 이동 염료가 또한 사용될 수 있다.
- [0041] 혼성 유기-무기 페로브스카이트 태양 전지(DSSC의 PSC형)는 제조의 용이성 및 풍부한 원료 공급원과 함께 20%를 초과하는 높은 전력 변환 효율(PCE)을 제공하였다. 이들 디바이스의 평균 광전 특징은 도 6에 도시되고 다음과 같을 수 있다: OCV = 0.993V; Jsc (단락 전류 밀도) = 20 mA/cm², FF (필 팩터) = 0.93, PCE는 15%.
- [0042] 도 6의 데이터는, 0.7V 미만의 전압에서 약 20 mA/cm²의 최대 전류 밀도를 얻을 수 있음을 보여준다 (염료 감광제의 HOMO와 LUMO의 차이). 현재 개시된 발명에서, DSSC 애노드는, 수소를 생성하기 위해 캐소드에서 소비되는 이 동작 전압(operational voltage)에서 전자를 생성할 수 있다. 전압 또는 전류 밀도를 증가시키기 위해, 포토 애노드의 크기를 증가시키거나 또는 다수의 전해 전지를 전기적으로 결합시킬 수 있다.
- [0043] 캐소드액(35)은 전기 화학적으로 환원되어 수소와 환원 생성물을 형성하는 환원 가능 물질을 포함한다. 환원 가능 물질이 물인 실시예에서, 환원 생성물은 아래에 나타낸 바와 같이 수산화 이온이다:

- [0044] $H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$
- [0045] 환원 가능 물질이 메탄올인 실시예에서, 환원 생성물은 아래에 나타난 바와 같이 알콕시화 이온이다:
- [0046] $2CH_3OH + 2e^- \rightarrow 2OCH_3^- + H_2$
- [0047] 전지(10)가 작용함에 따라, 알칼리 요오드화물은 산화되어 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 형성한다. 마찬가지로, 전류가 전극 사이를 통과함에 따라, 알칼리 금속 요오드화물(MI)로부터 방출된 알칼리 양이온 M^+ (예를 들어, Na^+ , Li^+ , 및 K^+)은 알칼리 양이온 선택성 막(45)(아래 기술된)을 통해 캐소드액 구획(30)까지 선택적으로 전도될 수 있고, 상기 캐소드액 구획에서 양이온은 알칼리 수산화물 또는 알칼리 메톡시화물 및 가스상 수소 생성물을 형성하도록 반응할 수 있다.
- [0048] 알칼리 금속 요오드화물 외에, 애노드액(20)은, 캐소드에서 수소 생산하는 동안 포토 애노드(25)에서 알칼리 금속 요오드화물이 산화되도록 하는 임의의 다른 적합한 구성요소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드액은 또한 임의의 적합한 비 수성 용매(글리세롤, 메탄올과 같은 무수 알코올, 및/또는 다른 적합한 비 수성 용매를 제한 없이 포함하는), 이온성 액체, 및/또는 수성 용매, 고체 상태 전도성 첨가제(흑연, 4-터셔리 부틸피리딘과 같은 금속 입자 광 전압 증가제 및/또는 다른 적합한 전도성 첨가제를 제한 없이 포함하는), 착화제(테트라메틸암모늄, 테트라플루오로보레이트, 또는 테트라부틸 요오드화암모늄)를 포함할 수 있다. 그러나, 이와 관련하여, 애노드액에 대한 추가 첨가제는 요오드화 이온의 산화보다 다른 물질의 우선적인 산화를 일으키지 않아야 한다. 일부 실시예에서, 애노드액에 대한 추가 첨가제는 산화 물질과 화학적으로 반응한다 (예를 들어, 테트라부틸 삼요오드화암모늄을 형성하기 위한 분자 요오드와 테트라부틸 요오드화암모늄의 착물화).
- [0049] 적합한 애노드액(20)의 일부 비 제한적인 예는 다음과 같다. 구체적으로, 일부 실시예에서, 애노드액(20)은 전도성 첨가제(예를 들어, 흑연) 및 글리세롤과 같은 액체 첨가제/용매와 혼합되어, 반고형 페이스트를 형성하는 알칼리 금속 요오드화물을 포함한다. 예로서, 일부 실시예에서, 애노드액은 요오드화나트륨, 흑연, 및 소량의 글리세롤을 포함한다. 다른 실시예에서, 애노드액은, 적합한 용매(예를 들어, 메탄올, 물 및/또는 이온성 액체)에 용해된 비 산화 가능 알칼리 금속염(예를 들어, 테트라플루오로보산나트륨 또는 헥사플루오로인산나트륨)을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 애노드액은 적합한 용매(예를 들어, 메탄올, 물 및/또는 이온성 액체)에 용해된 산화 가능 요오드화나트륨을 포함한다. 이들 라인을 따라, 또 다른 예에서, 애노드액은 물에 요오드화나트륨을 포함한다.
- [0050] 이제 캐소드액(35)에 관해서, 캐소드액은 전지(10)가 캐소드액에서 물 및/또는 메탄올과 같은 환원 가능 물질을 환원시켜 수소를 형성하도록 하는 임의의 적합한 물질을 포함할 수 있다.
- [0051] 적합한 캐소드액의 일부 예는, 수성 알칼리 수산화물 용액(예를 들어, 수산화나트륨, 수산화리튬 및/또는 수산화칼륨을 포함하는 수용액)과 비 수성 메탄올/알칼리 메톡시화물 용액을 포함하지만, 이에 제한되지 않고, 알칼리 메톡시화물은 메톡시화나트륨, 메톡시화리튬, 및 메톡시화칼륨으로부터 선택된다. 실제로, 일부 실시예에서, 캐소드액은 수성 수산화나트륨 용액 또는 비 수성 메탄올/메톡시화나트륨 용액을 포함한다.
- [0052] 이제 포토 애노드(25)를 언급하면, 의도된 대로 달리 작용하도록 임의의 적합한 특징을 포함할 수 있다. 예로서, 포토 애노드(25)는 평판, 평막, 또는 관형 형상임을 제한 없이 포함하는 임의의 적합한 특징을 가질 수 있다.
- [0053] 캐소드(40)에 관하여, 캐소드는, 전지(10)가 환원 가능 물질(예를 들어, 물 및/또는 메탄올)을 환원시켜 수소를 생산하고, 그렇지 않으면 전지가 의도된 대로 작용하도록 하는 임의의 적합한 특징 또는 재료를 포함할 수 있다. 예로서, 캐소드는 평판, 평막, 메시, 관형 형상, 및/또는 관형 메시임을 제한 없이 포함하는 임의의 적합한 특징을 가질 수 있다. 또한, 적합한 캐소드 재료의 일부 예는, 니켈, 스테인리스강, 흑연, 니켈-코발트-철 합금(예를 들어, KOVAR[®] 합금), 및/또는 임의의 다른 적합한 캐소드 재료를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 실제로, 일부 실시예에서, 캐소드는 니켈 메시 캐소드를 포함한다.
- [0054] 전위가 포토 애노드(25)와 캐소드(40) 사이를 통과함에 따라, 전지(10)가 수소를 생산하도록 하는 임의의 적합한 반응이 캐소드(40)에서 일어날 수 있다. 산화 가능 알칼리 금속염의 알칼리 금속이 나트륨일 때 적합한 애노딕 반응(anodic reaction)의 일부 예는 다음을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

- [0055] (A) $\text{NaI} \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{Na}^+ + \text{e}^-$ (애노드액(20)이 요오드화나트륨을 포함할 때)
- [0056] (B) $3\text{NaI} \rightarrow \text{I}_3^- + 3\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ (애노드액(20)이 요오드화나트륨을 포함할 때)
- [0057] 산화 가능 알칼리 금속염의 알칼리 금속이 나트륨일 때 적합한 캐소딕 반응(cathodic reaction)의 일부 예는 다음을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:
- [0058] (C) $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (캐소드액이 물을 포함하는 경우)
- [0059] (D) $2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ {캐소드액이 수용액을 포함하고, Na^+ 양이온이 애노드액(20)으로부터 막(45)을 통해 캐소드액(35)으로 운반되는 경우}
- [0060] (E) $2\text{Na}^+ + 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{MOCH}_3 + \text{H}_2$ {캐소드액이 메탄올을 포함하고, Na^+ 양이온이 애노드액(20)으로부터 막(45)을 통해 캐소드액(35)으로 운반되는 경우}
- [0061] 따라서, 일부 실시예에서, 캐소드액(35)이 수산화나트륨 용액을 포함할 때 물의 전기분해가 끝나면 더 많은 수산화나트륨이 가스상 수소와 함께 캐소드액 구획(30)에 형성될 것이다. 유사하게, 캐소드액(35)의 알칼리 금속염이 메틸산리튬과 메탄올을 포함하는 일부 실시예에서, 가스상 수소와 함께 더 많은 메톡시화리튬이 전지(10)가 작용할 때 캐소드액 구획(30)에 형성될 것이다.
- [0062] 이제 알칼리 양이온 선택성 막(45)으로 가면, 막은, 전위의 영향하에 애노드액 구획(15)에서 캐소드액 구획(30)으로 알칼리 양이온(예를 들어, Na^+ , Li^+ , 또는 K^+)을 선택적으로 운반하도록 구성된 임의의 적합한 양이온 선택성 막을 실질적으로 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 막은, 알칼리 양이온(도 1에 M^+ 로 도시된)이 캐소드액 구획(30)으로 이동하는 것을 여전히 허용하면서, 애노드액과 캐소드액이 혼합되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 막은, 전지(10)가 비 수성 애노드액과 수성 캐소드액, 수성 애노드액과 비 수성 캐소드액, 비 수성 애노드액과 비 수성 캐소드액, 또는 수성 애노드액과 수성 캐소드액을 포함하는 것을 허용한다.
- [0063] 이러한 막의 일부 예는, NaSICON 막{예를 들어, 유타주 솔트레이크 시티의 세라메이텍 사(Ceramtec, Inc.)에 의해 제조된 NaSICON형 막}, LiSICON 막, KSICON 막, 나트륨 전도성 유리, β 또는 β'' 알루미나 막, 고품질 중합체 나트륨 이온 전도성 막, 예를 들어, 나피온(Nafion)[®], 및 임의의 다른 적합한 양이온 전도성 막을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0064] 상술한 구성요소와 특징 외에, 기술된 전지(10)는 임의의 다른 적합한 구성요소 또는 특징을 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 일부 실시예에서, 전지의 다양한 구성은 재료가 전지에 첨가되고/첨가되거나 전지에서 제거되도록 하는 하나 이상의 유입구 및/또는 배출구를 갖는다. 비 제한적인 예로서, 도 1은, 애노드액 구획(15)이 알칼리 금속 요오드화물(MI)을 도입하기 위한 유입구(75)와 요오드화 이온(예를 들어, I_2 또는 I_3^-)의 산화에 의해 형성된 산화 생성물(85)을 애노드액 구획으로부터 제거하기 위한 배출구(80)를 포함하는 실시예를 도시한다. 캐소드액 구획(30)은, 물, 메탄올, 및 다른 캐소드액 구성요소를 도입하기 위한 유입구(90)와 알칼리 수산화물 및/또는 알칼리 메톡시화물을 제한 없이 포함하는 환원 생성물(100)을 캐소드액 구획(30)으로부터 제거하기 위한 배출구(95)를 포함한다 {캐소드액(35)이 원래 물 및/또는 메탄올을 포함했는지의 여부에 따라}. 생산된 수소 가스(105)도 제거되고 캐소드액 구획(30)으로부터 회수된다.
- [0065] 이제 전지(10)가 작용하는 방식으로 돌아가서, 전지는 전기분해 전지에 적합한 임의의 적합한 방식으로 작용할 수 있다. 전지가 작용할 수 있는 방식의 더 나은 이해를 제공하기 위해, 도 2a와 도 2b는 전지가 수소를 생산할 수 있는 방법(200)의 실시예를 도시하는 흐름도와 개략도의 대표적인 실시예를 각각 나타낸다. 이와 관련하여, 도 2a와 도 2b에 도시된 시스템과 방법은 임의의 적합한 방식으로 재배열, 추가, 단축, 및/또는 다르게 변경될 수 있음을 주목해야 한다.
- [0066] 단계(205)에서, 도 2a는 기술된 방법(200)의 대표적인 실시예가 전기화학 전지(10)를 제공하여 시작됨을 나타낸다 (상기 논의된 바와 같이). 다음으로, 단계(210)는 알칼리 금속 요오드화물 애노드액(20)과 수소 생산 캐소드액(35)이 전지에 첨가됨에 따라 방법이 계속됨을 나타낸다. 당업자는 기술된 시스템과 방법이 임의의 적합한 애노드액 및/또는 캐소드액으로 구현될 수 있음을 인식할 것이지만 (상기 논의된 바와 같이), 단순화를 위해, 다

음의 논의는 요오드화나트륨을 포함하는 애노드액(20)과 물을 포함하는 캐소드액(35)을 구비한 전지를 사용하는 것에 초점을 맞춘다 (예를 들어, 수산화나트륨 수용액의 형태로).

[0067] 단계(215)로 넘어가서, 도 2a는, 포토 애노드(25)를 조사하고, 이에 의해 요오드화 이온을 산화시켜 분자 요오드 및 전자 또는 삼요오드화 이온 및 전자를 형성함으로써 방법(200)이 계속됨을 보여준다. 단계(220)에서, 전자는 캐소드(40)로 전도된다. 이것이 일어남에 따라, 도 2b는, (i) 요오드화 이온($3I^-$)이 애노드(25)에서 산화되어 삼요오드화 이온(I_3^-) 또는 분자 요오드를 형성하고, (ii) 나트륨 양이온(Na^+)이 막(45)을 통해 운반되며, (iii) 물(H_2O)이 캐소드(40)에서 환원되어 수소 가스(H_2)와 수산화 이온(OH^-), 환원 생성물을 형성하고, 이 환원 생성물은 나트륨 양이온과 반응하여 수산화나트륨($NaOH$)을 형성할 수 있음을 나타낸다. 수소 가스(H_2)는 캐소드액 구획(30)으로부터 수집된다(105)(도 1에 또한 도시됨).

[0068] 유사하게, 다음의 반응들(A와 D)은, 적어도 일부 실시예에서, 도 2b에 예시된 전지(10)에 대해 계산된 개방 전지 전압이 약 0.94V이고, 이는 전통적인 물 전기분해를 위한 전지 전압보다 1.23V 더 낮음을 보여준다.

[0069] (A) 애노드(25)에서 산화 반응: $NaI(s) \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + Na$ ($E_0 = -3.0V$)

[0070] (D) 캐소드(40)에서 환원 반응: $Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$ ($E_0 = +3.94V$).

[0071] 이와 관련하여, 전체 반응에 대한 개방 전지 전압은, $E_0 \text{ red} + E_0 \text{ oxd} = +3.94 - 3.0 = 0.94V$ 로 계산된다.

[0072] 전지의 동작 전압은 0.6 내지 1.5V의 범위이다. 전지의 동작 전류 밀도는 막 평방 센티미터당 0.01 내지 50mA의 범위이다. 바람직하게, 동작 전류 밀도는 10 내지 30 mA/cm²의 범위이다. 전지의 동작 온도는 -20 내지 200°C의 범위이다. 바람직하게, 동작 온도는 20 내지 40°C의 범위이다.

[0073] 다음으로, 단계(230)는, 방법(200)이 애노드액에서 알칼리 금속 요오드화물이 재생될 때 선택적으로 계속될 수 있음을 나타낸다. 애노드액 산화 가능 물질로 요오드화나트륨을 논의하는 상기 예에서, 요오드화나트륨은 임의의 적합한 방식으로 재생될 수 있다. 실제로, 일부 실시예에서, 요오드화나트륨은 애노드액(20)에서 형성된 산화 동안 형성된 요오드를 캐소드액(35)에서 형성된 수산화나트륨(또는 일부 다른 적합한 공급원)과 반응시켜 재생된다. 따라서, 요오드화나트륨(또는 다른 알칼리 금속염)의 실질적으로 전부는 아니지만, 대부분이, 전지(10)에서 사용하기 위해 재생될 수 있다. 유사하게, 요오드화나트륨은 삼요오드화 이온과 수산화나트륨의 반응에 의해 재생될 수 있다.

[0074] 다시, 본 개시는 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키는 방법을 포함하는 것에 유의해야 한다. 이러한 방법은, 애노드액 구획으로부터 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 회수하는 단계, 캐소드액 구획으로부터 환원 생성물(이 예에서는 수산화나트륨)을 회수하는 단계, 및 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온과 환원 생성물을 반응시켜 알칼리 금속 요오드화물을 재생하는 단계를 포함할 수 있다. 도 2b는, 애노드액 구획으로부터 산화 생성물(분자 요오드 또는 삼요오드화 이온)(85)과 캐소드액 구획으로부터 환원 생성물(95)을 수용하기 위한 유입구를 포함하는 재생 전지(110)를 포함한다. 재생 전지(110)는 산화 생성물과 환원 생성물 사이에 화학 반응을 일으켜서 알칼리 금속 요오드화물을 재생시키도록 구성된다. 도 2b에 예시된 특정 반응의 경우, 재생 반응은 분자 요오드 또는 삼요오드화 이온을 수산화나트륨과 반응시켜 요오드화나트륨을 재생시키는 단계를 포함한다. 도 2b에 예시된 바와 같이, 재생된 요오드화나트륨은 애노드액 구획(15) 안으로 도입될 수 있다.

[0075] 요오드화 나트륨이 재생되는 방식에 관하여, 일부 실시예에서, 요오드화나트륨은 분자 요오드 또는 삼요오드화물을 수산화나트륨과 혼합하여 재생된다. 수산화나트륨이 분자 요오드와 반응하면, 반응은 다양한 방식으로 진행될 수 있다. 예로서, 반응(F와 G)(아래)은 일부 실시예에서 수산화나트륨이 요오드와 반응할 때 요오드산나트륨(sodium iodate)이 형성되는 것을 보여준다. 그럼에도, 반응(H)(아래)은 다른 실시예에서 요오드산나트륨의 형성이 방지될 수 있음을 보여준다.

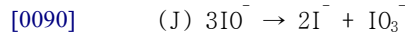
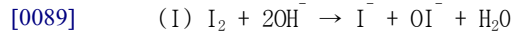
[0076] (F) $2NaOH + I_2 \rightarrow NaI + NaOI + H_2O$

[0077] (G) $3NaOI \rightarrow NaIO_3 + 2NaI$

[0078] (H) $2NaOH + I_2 \rightarrow 2NaI + H_2O + \frac{1}{2}O_2$

- [0079] 요오드산나트륨 중간 생성물의 형성은 요오드산나트륨을 형성하지 않으면서 단순히 요오드화나트륨을 생산하는 것보다 덜 유리할 수 있기 때문에, 일부 실시예에서는, 반응(F 및/또는 G)에 비해 반응(H)을 우선적으로 촉진하도록 공정이 구성된다. 이와 관련하여, 수산화나트륨과 요오드를 요오드화나트륨, 물, 및 산소로 직접 변환하는 것{예, 반응(H)}은, 고 농축 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)을 요오드에 첨가하는 것; 반응 온도를 증가시키는 것; 촉매, 자외선, 및/또는 초음파 진동의 존재하에 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)을 요오드와 반응시키는 것; 및/또는 임의의 다른 적합한 조건에 의한 것을 제한 없이 포함하는 임의의 적합한 방식으로 진행될 수 있다.
- [0080] 광, 열, 유기물, 및 특정 중금속(구리, 니켈, 망간, 및 코발트와 같은)은 하이포아요오드산나트륨(sodium hypiodite)의 분해 속도를 가속화한다. 전이 금속 이온(구리와 니켈)의 존재는 액체 하이포아요오드산나트륨의 분해를 촉진시켜, 하이포아요오드산나트륨 강도의 손실과 산소의 형성에 기여하는 것으로 알려진다. 또한, 하이포아요오드산나트륨 분해는 온도에 의존한다. 임의의 주어진 강도에 대해, 온도가 높을수록 더 빠르게 분해된다.
- [0081] 요오드화나트륨(또는 다른 알칼리 금속염)의 재생이 고 농축 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)을 분자 요오드(또는 다른 산화 생성물)에 첨가시켜 촉진되는 경우{예를 들어, 반응(H)을 통해}, 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)은 그것이 요오드(또는 다른 산화 생성물)에 첨가되기 전에 임의의 적합한 농도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 분자 요오드(또는 다른 산화 생성물)에 첨가되는 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)의 농도는 약 15 중량%, 약 25 중량%, 약 30 중량%, 및 약 35 중량%로부터 선택된 농도 정도로 낮다. 이에 반해서, 일부 실시예에서, 분자 요오드(또는 다른 산화 생성물)에 첨가되는 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)의 농도는 약 35 중량%, 약 40 중량%, 약 50 중량%, 및 약 65 중량%로부터 선택된 농도 정도로 높다. 실제로, 일부 실시예에서, 수산화나트륨의 농도는 수산화나트륨이 분자 요오드에 첨가되기 전에 약 30 중량% 내지 약 50 중량%이다.
- [0082] 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)이 분자 요오드(또는 다른 산화 재료)에 첨가되기 전에 농축되는 경우, 수산화나트륨은 임의의 적합한 방식으로 농축될 수 있다. 이와 관련하여, 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)을 농축하기 위한 적합한 방법의 일부 예는, 태양 에너지를 통해 얻어진 열, 산업 부산물로 생산된 폐열, 지열 에너지를 통해 얻어진 열, 전지 동작 중에 생성된 주열 열로부터의 열, 및/또는 다른 적합한 방식으로 생산된 열로 수산화나트륨으로부터 용매(예를 들어, 물)를 증발시키는 것을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 실제로, 태양 에너지, 지열 에너지, 및 산업 폐열로부터 얻어진 열은 상대적으로 저렴하거나 또는 실질적으로 무료일 수 있기 때문이다. 이러한 열 공급원은 또한 환경 친화적이다. 일부 실시예에서, 수산화나트륨은 하나 이상의 이러한 열 공급원을 사용하는 증발 공정을 통해 농축된다.
- [0083] 반응을 가열함으로써{예를 들어, 반응(H)을 진행하기 위해} 요오드화나트륨(또는 다른 알칼리 금속염)의 재생이 촉진되는 경우, 반응은 임의의 적합한 온도로 가열될 수 있다. 온도는 반응물의 끓는점보다 낮아야 한다. 실제로, 일부 실시예에서, 반응은 약 110°C, 약 120°C, 약 130°C, 및 약 140°C로부터 선택된 온도만큼 높은 온도로 가열된다. 또한, 반응이 가열되면, 반응은 약 100°C, 약 90°C, 약 70°C, 및 약 60°C로부터 선택된 온도만큼 낮은 온도 아래로 유지될 수 있다. 실제로, 일부 실시예에서, 반응은 약 70°C 내지 약 140°C의 온도로 가열된다.
- [0084] 재생 반응이 반응을 가열하여 진행되는 경우, 반응은 임의의 적합한 방식으로 가열될 수 있다. 예를 들어, 반응은 태양 에너지, 지열 에너지, 산업 폐열, 및/또는 임의의 다른 적합한 열 공급원으로부터 얻어진 열로 가열될 수 있다.
- [0085] 재생 반응{예를 들어, 반응(H)}이 수산화나트륨(또는 다른 알칼리 수산화물)을 요오드(또는 다른 산화 생성물)와 촉매 존재하에 반응시켜 진행되는 경우, 촉매는 탄소 촉매 및/또는 금속 산화물 촉매를 제한 없이 포함하는 임의의 적합한 촉매를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 적합한 촉매의 일례는 산화구리(CuO)와 이산화망간(MnO₂)을 포함하는 촉매를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0086] 반응을 자외선에 노출시켜 알칼리 금속염의 재생{예를 들어, 반응(H)}이 촉진되는 경우, 태양, 자외선 램프 등을 제한 없이 포함하는 임의의 적합한 공급원의, 임의의 적합한 자외선 파장에 반응이 노출될 수 있다.
- [0087] 반응을 초음파 진동에 노출시켜 알칼리 금속염의 재생{예를 들어, 반응(H)}이 촉진되는 경우, 임의의 적합한 주파수와 진폭을 갖는 초음파 진동에 반응이 노출될 수 있다.
- [0088] 요오드산나트륨은 반응(F)이 반응(H) 대신 일어날 때 생성된다. 예를 들어, 다음의 반응(J와 K)은 이 공정의 이

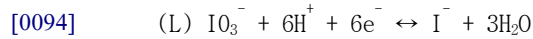
러한 실시예가 일어날 수 있는 몇 가지 가능한 방식을 기술한다:



[0091] 반응(K)과 반응(L)을 결합하면:



[0093] 요오드산 이온(iodate ion)(IO_3^-)은 임의의 적합한 방식으로 요오드화 이온(I^-)으로 변환될 수 있지만, 일부 실시예에서, 다음의 반응(N)에 나타난 바와 같이 몰리브덴 산화물에 의해 변형된 유리질 탄소 전극의 존재하에 이온이 산성 조건에서 환원될 때 요오드산 이온의 변환이 가능하다:



[0095] 요오드산 이온의 요오드화 이온으로의 변환에 관한 보다 상세한 논의를 위해서는, 루이스 코스민스키(Luis Kosminsky), M.B. (1999), 유리질 탄소 전극에서 몰리브덴 산화물에 의한 요오드산염의 촉매 환원에 관한 연구, 일렉트로에너라이티컬 케미스트리(Electroanalytical Chemistry), 37~41페이지를 참조하고; 그 전체 기재내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0096] 기술된 시스템과 방법은 여러 유익한 특징을 가질 수 있다. 일례에서, 기술된 방법은 저 전압 태양열 발전 구동 방법을 통해 수소를 효율적으로 생산할 수 있다. 따라서, 기술된 시스템과 방법의 일부 실시예는 물 전기분해의 몇몇 종래 방법보다 더 효율적이고/효율적이거나 저렴할 수 있다.

[0097] 다른 예에서, 기술된 시스템과 방법은 알칼리 양이온 선택성 막을 포함하기 때문에, 기술된 시스템은 유리하게는 전지(10)가 애노드액(15) 및 캐소드액(30) 구획의 내용물을 분리하여 유지하도록 한다. 이러한 방식으로, 기술된 시스템과 방법은 애노드액(20)과 캐소드액(35)이 서로 다른 재료를 포함하는 동안 전지가 작용하도록 할 수 있다.

[0098] 또 다른 예에서, 알칼리 금속염은 애노드액 구획(15)의 산화 생성물을 캐소드액 구획(30)에서 생성된 알칼리 수산화물과 혼합하여 재생될 수 있기 때문에, 일부 실시예에서, 알칼리 금속 요오드화물의 전부는 아니지만, 대부분이 재생될 수 있고 전지(10)를 통해 재순환되어 더 많은 수소를 생산할 수 있다. 이러한 방식으로, 기술된 시스템과 방법은 알칼리 금속 요오드화물이 재생될 수 없었을 경우보다 더 효과적이고 저렴할 수 있을 것이다.

[0099] 전통적인 물 전해조(water electrolyzer)와 개시된 발명의 실시예 사이의 한 가지 중요한 차이는, 산소 방출 반응을 더 낮은 표준 환원 전위를 갖는 삼요오드화물 생성 반응으로 대체하는 것이다. 산소 방출 반응(OER) 애노드의 이러한 대체에 의해서, 동작 전지 전압은 최신식 물 전해조에 대해 관찰된 1.8V보다 훨씬 더 낮을 수 있다. 구체적으로, 포토 애노드 반응은 요오드하트륨을 삼요오드화물로 산화시키는 것이다. NaSICON 분리기를 구비한 전기분해 전지에서 NaOH 캐소드와 NaI-NaI₃ 애노드의 커플링은 수소의 저 전압 생성을 가져온다. 일 실시예에서, 개방 회로 전압은 0.4V 내지 1.2V의 범위에 있다. 다른 실시예에서, 개방 회로 전압은 약 0.7V이다. 전압은 애노드액 용매의 종류, 애노드액의 pH, 및 애노드액 온도에 따라 다를 수 있다. 도 3은 삼요오드화물 반응과 수소 방출 반응 사이의 이론적인 전위차가 0.54V 이하임을 보여준다.

[0100] 다음의 예와 실험 결과는 본 발명의 범위 내에 다양한 실시예를 예시하기 위해 제공된다. 이들은 단지 예로서 제시되고, 다음의 예는 본 발명에 따라 제조될 수 있는 본 발명의 많은 유형의 실시예를 포괄하거나 또는 망라하지 않는 것으로 이해된다.

[0101] 실시예

[0102] 개시된 본 발명의 전기분해 시스템이 수소를 생성하도록 작용할 수 있는 방법을 보여주는 일례에서, 혼합물을 결합하기 위해 소량의 글리세롤과 함께 1:1 중량비의 요오드하트륨(NaI) 대 흑연으로 이루어진 애노드액을 갖는 전지가 전기분해되었다. 사용된 캐소드액은 15 중량%의 NaOH 용액이었다. 전지는 1 mA/cm²의 전류 밀도에서 65°C에서 동작되었다. 도 4a는 이 시험에 대한 전압 대 시간 플롯을 나타낸다. 제 2 시험에서는, 90°C NaSICON 기반 전기분해 전지에서 수성 NaI(70 중량%)가 사용되었고 1 mA의 일정 전류가 막을 거쳐 가해진다. 도 4b는 이

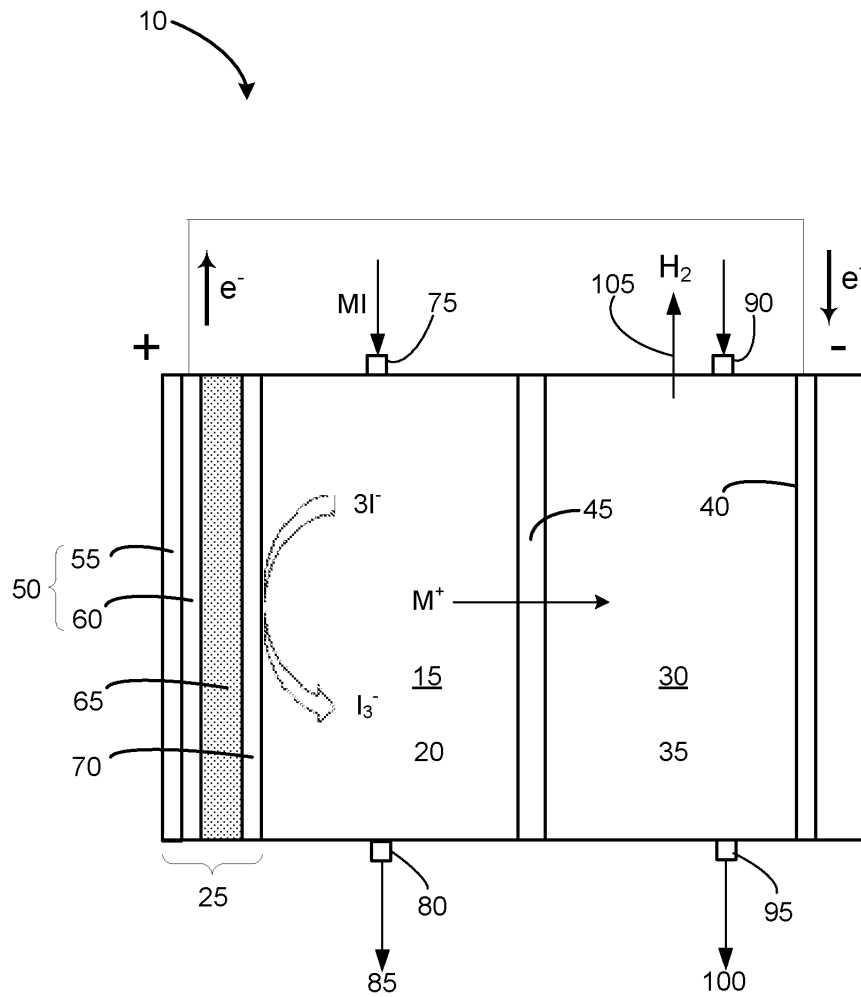
시험에 대한 전압 대 시간 플롯을 나타낸다. 데이터는 전통적인 물 전해조의 수소 방출 전압(> 1.23V)보다 훨씬 낮은 전지 전압을 분명하게 보여준다.

[0103] 개시된 발명은 애노드가 염료 감응 태양 전지(DSSC)의 애노드 구성요소를 포함하는 전기화학 전지의 사용을 통해 수소를 생산하는 시스템과 방법을 제공한다는 것이 인식될 것이다. 개시된 발명에 따라 수소를 생산하는 비용은 주로 자본 비용에 기초하고 동작 전기 비용에는 기초하지는 않는다.

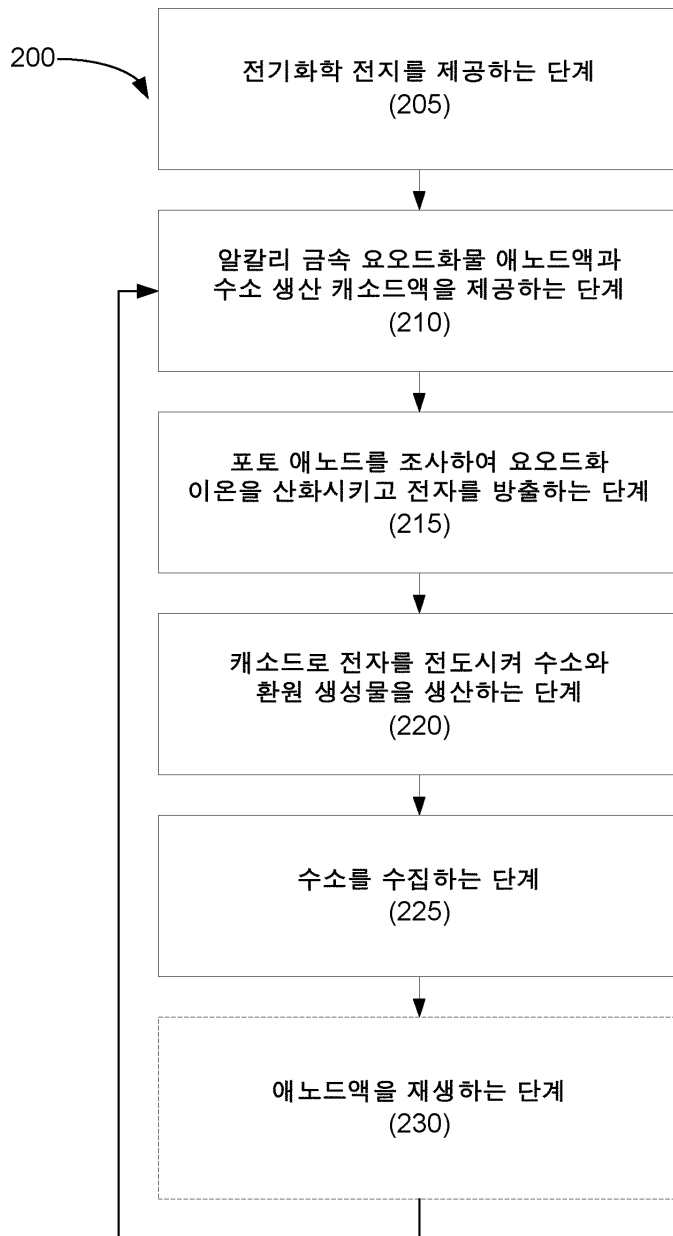
[0104] 본 발명의 특정 실시예와 예가 예시되고 기술되었지만, 본 발명의 사상에서 크게 벗어나지 않으면서 많은 변형이 가능하게 되고, 보호 범위는 첨부된 청구항의 범위에 의해서만 제한된다.

도면

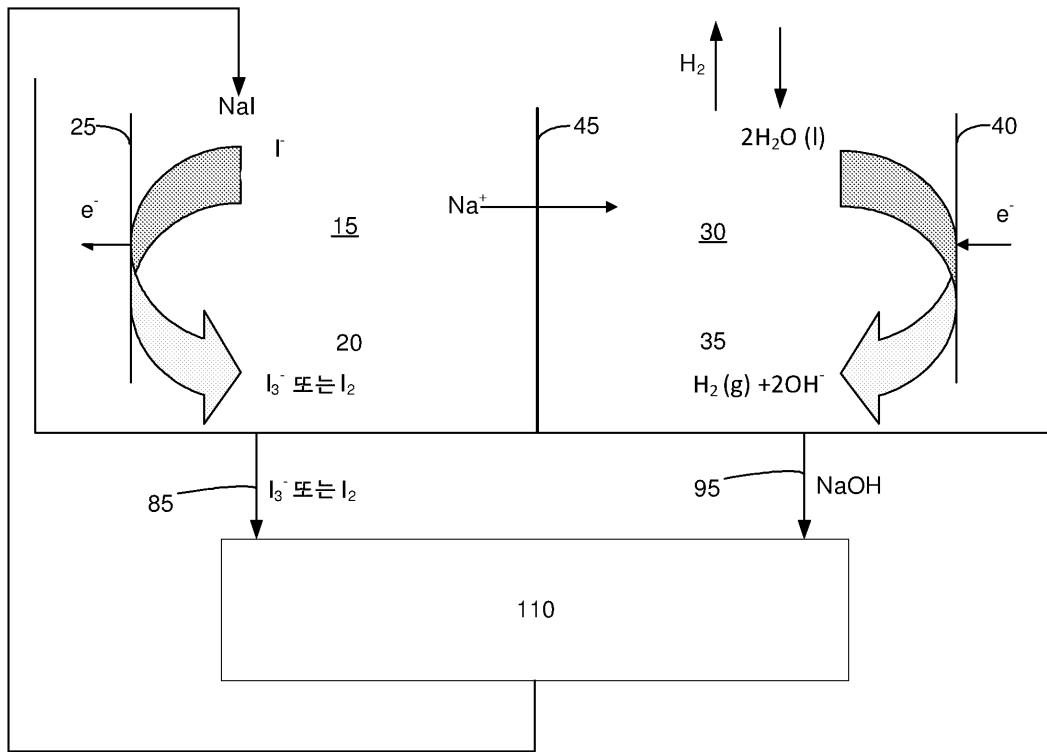
도면1



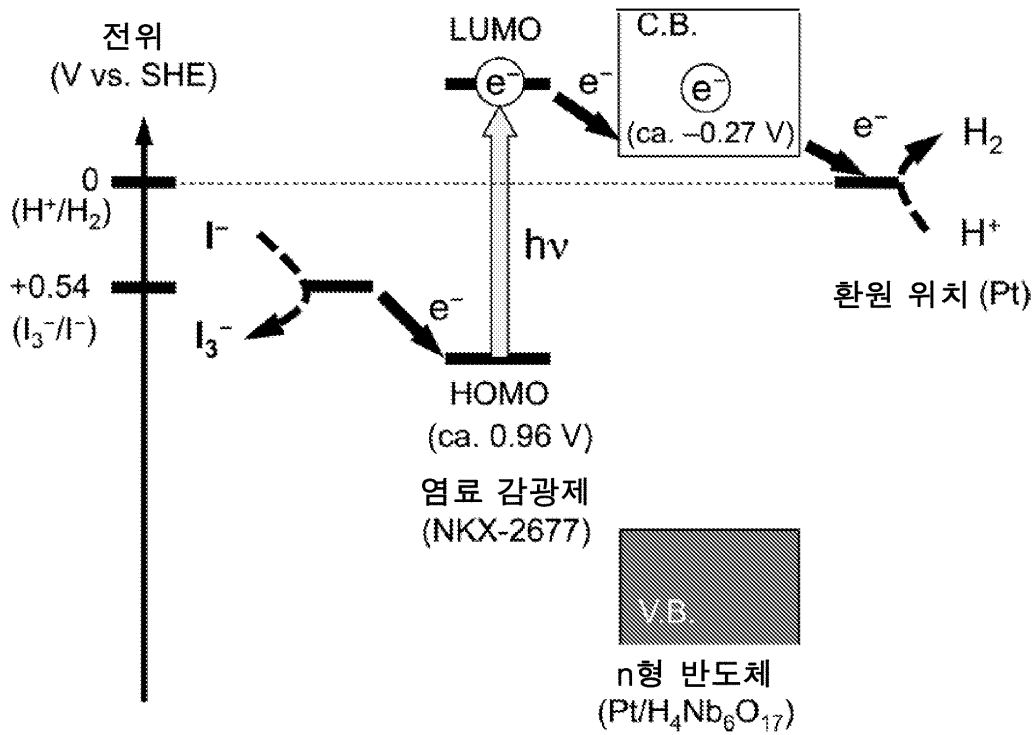
도면2a



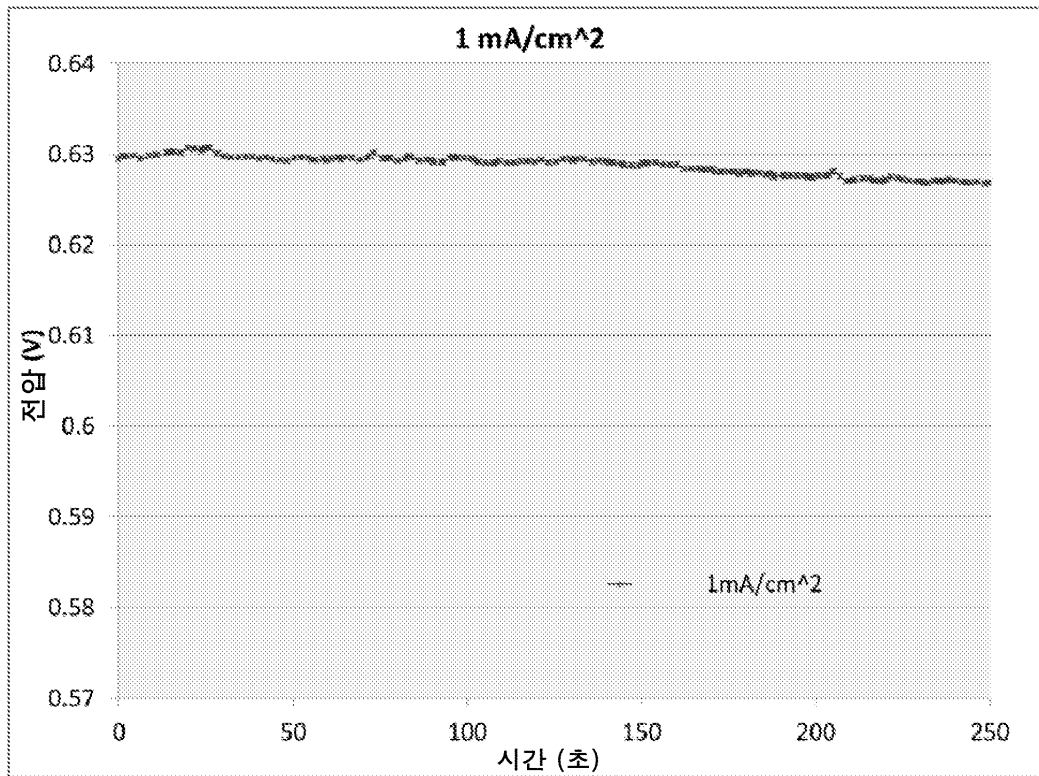
도면2b



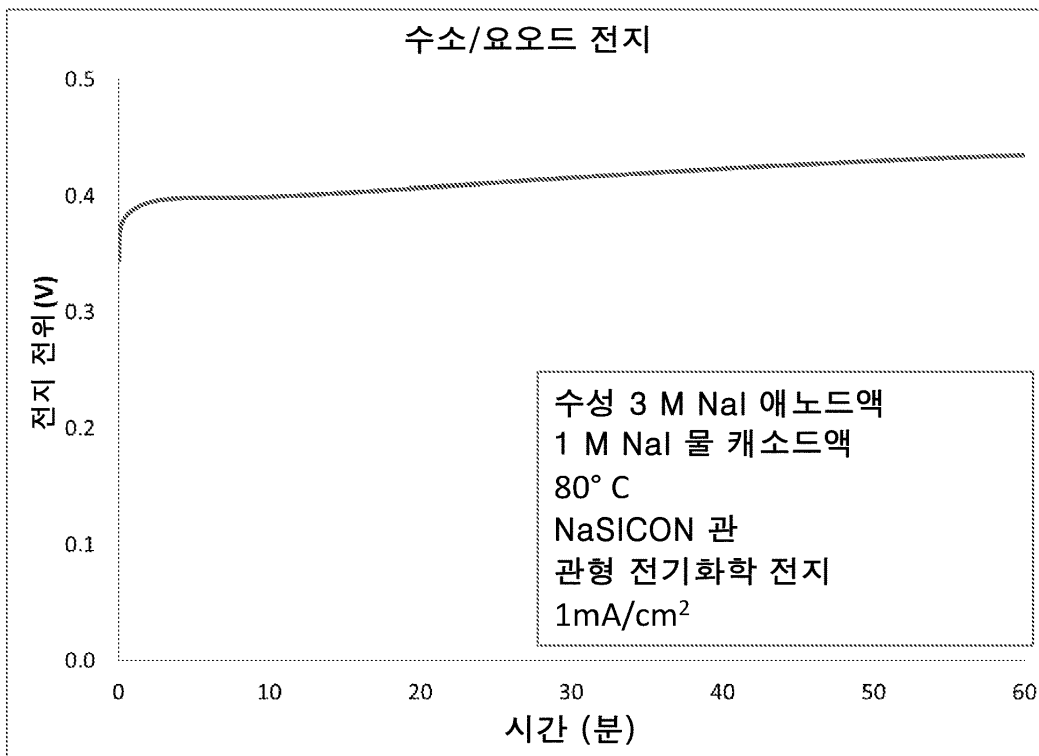
도면3



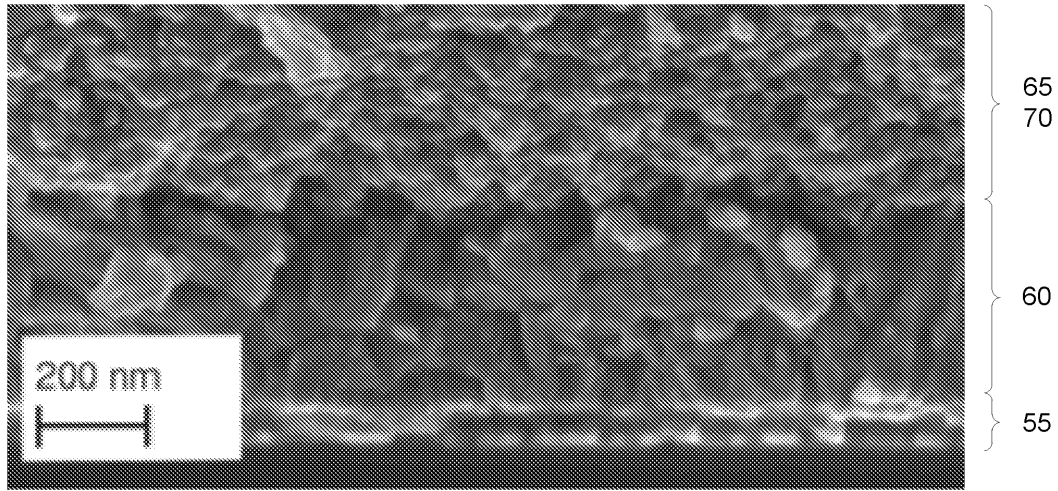
도면4a



도면4b



도면5



도면6

